



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



LIBRARY



THE LIBRARY  
OF  
THE UNIVERSITY  
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

Prof. Hermann Fischer

Basel

Ed.





# Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

**Chemie,**

**Physik, Mineralogie und Geologie.**

---

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer  
Wissenschaften.

~~~~~  
**Für 1868.**

—————  —————  
**Giessen.**

J. Ricker'sche Buchhandlung.

**1870.**

# Jahresbericht

über die Fortschritte

der

## **Chemie**

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

Th. Engelbach, Al. Naumann, W. Stadel

herausgegeben von

**Adolph Strecker.**

~~~~~  
**Für 1868.**

— 808 —  
**Giessen.**

**J. Ricker'sche Buchhandlung.**

**1870.**

**Chemistry Lib.**



1891  
147  
100  
~~LIBRARY~~

BIOCHEM.  
LIBRARY

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften haben bearbeitet :

Prof. Engelbach den Bericht über unorganische Chemie und über technische Chemie ;

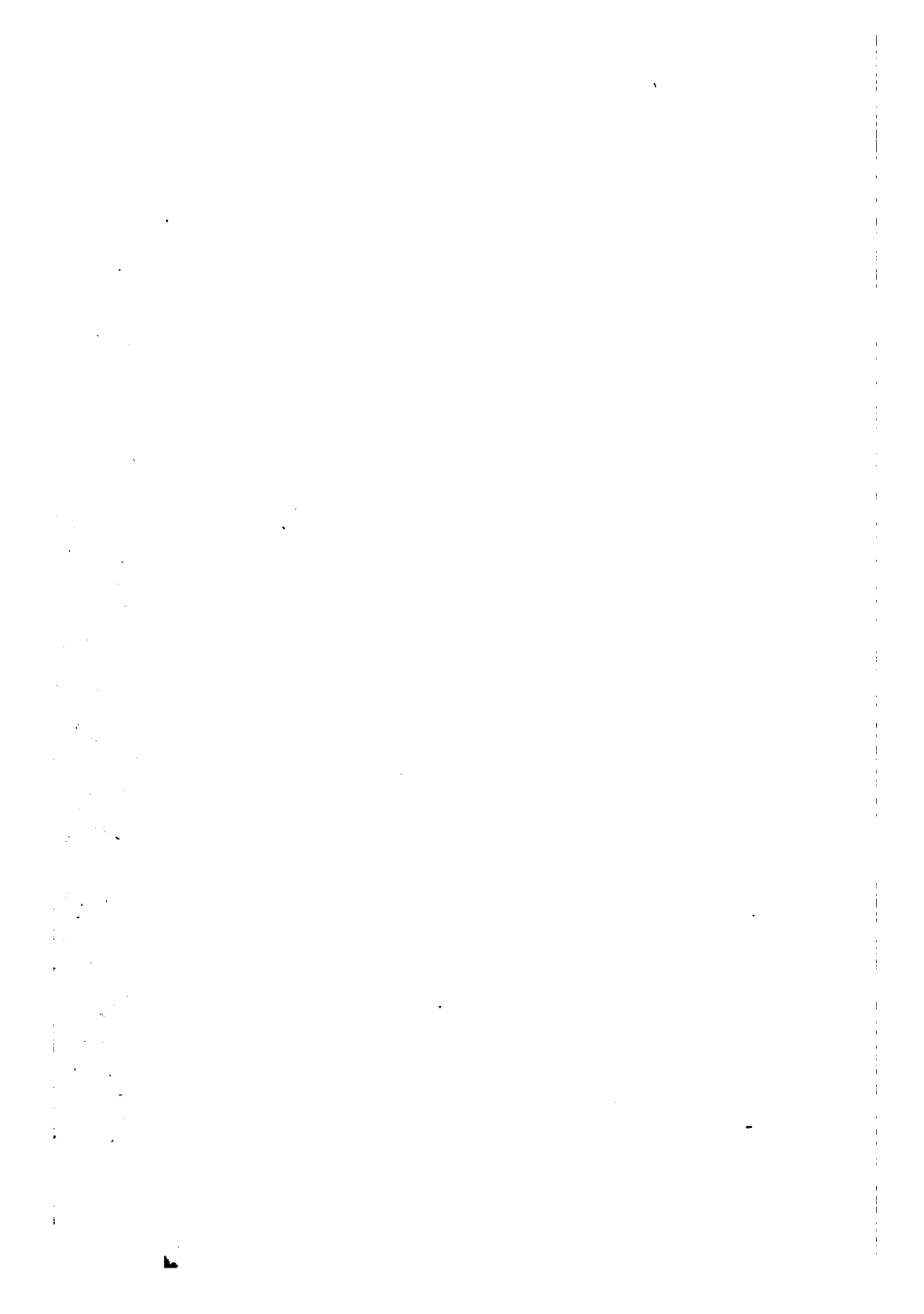
Prof. Naumann den Bericht über allgemeine und physikalische Chemie ;

Dr. Städel den Bericht über analytische Chemie, Mineralogie und chemische Geologie.

Prof. Strecker außer der Redaction des Ganzen den Bericht über organische Chemie.

**A. Strecker.**

**M643229**



# Inhaltsverzeichnis.

---

## Allgemeine und physikalische Chemie.

### Krystallkunde.

Krystallisation hemiëdrischer Substanzen . . . . .	1
Beziehungen zwischen Krystallgestalt, spec. Volum und Härte . . . . .	3

### Allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen.

Affinität . . . . .	5
Rotation der Atome . . . . .	6
Atommechanik . . . . .	6
Molecularanziehung und chemische Arbeit . . . . .	7
Schmelzen und Erstarren von Wasser, Wismuth, Fetten . . . . .	8
Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten . . . . .	9
Beziehungen zwischen Siedepunkt und Constitution . . . . .	10
Siedeverzüge . . . . .	11
Ausdehnung und Zusammendrückung gesättigter Dämpfe . . . . .	12
Innere Arbeit bei der Ausdehnung von Gasen . . . . .	14
Dynamische Theorie der Gase . . . . .	15
Capillaritätsconstanten fester und geschmolzener Körper . . . . .	16
Capillarität von Salzlösungen . . . . .	22
Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht bei Flüssigkeiten . . . . .	26
Dichtigkeit von Salzlösungen . . . . .	29
Dampfdichten . . . . .	30
Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte . . . . .	30
Dampfspannung homologer Verbindungen . . . . .	32
Löslichkeit isomorpher Salze . . . . .	36
Doppelte Zersetzung beim Mischen von Salzlösungen . . . . .	37

Diffusion von Lösungen . . . . .	39
Uebersättigte Lösungen . . . . .	41
Eigenschaften chemisch reiner Oberflächen . . . . .	44
Krystalltypen aus übersättigten Lösungen . . . . .	45
Absorption von Gasen und Dämpfen durch Kohle . . . . .	46
<b>Thermisch-chemische Untersuchungen.</b>	
Wärmeausdehnung fester Körper . . . . .	48
Wärmeleitung von Flüssigkeiten . . . . .	54
Wärmeleitung von Krystallen . . . . .	56
Chemische und thermische Axen der Krystalle . . . . .	60
Wärmeentwicklung durch Aenderung der Moleculzahl . . . . .	61
Intramoleculare Verbrennungswärme . . . . .	62
Calorimeter . . . . .	63
Spec. Wärme allotroper Modificationen . . . . .	66
Spec. Wärme der Mischungen von Weingeist und Wasser . . . . .	70
Spec. Wärme vollkommener Gase . . . . .	71
Latente Verflüchtigungswärme des Salmiaks . . . . .	71
Dissociation von Gasen und Salzen . . . . .	73
Bestimmung hoher Temperaturen . . . . .	77
Thermostat . . . . .	78
Diathermansie des Sylvins . . . . .	79
Wärmespectren . . . . .	80
Chemische Harmonika . . . . .	81
<b>Electrochemische Untersuchungen.</b>	
Electrocapillarwirkungen . . . . .	82
Galvanischer Widerstand von Flüssigkeiten . . . . .	91
Wärmevorgänge bei der Electrolyse . . . . .	91
Einfluß der Temperatur auf die Electrolyse . . . . .	93
Zersetzung im electrischen Flammenbogen . . . . .	94
Neue electrische Kette . . . . .	95
Abgeänderte Daniell'sche Kette . . . . .	97
Verbesserte Grove'sche Kette . . . . .	98
Abgeänderte Meidinger'sche Kette . . . . .	99
Neue electrische Kette; neue Erregungsflüssigkeit . . . . .	100
Neues Voltameter und Voltastat . . . . .	101
Thermo-Rheometer . . . . .	101
Magnetismus chemischer Verbindungen . . . . .	102
Polarmagnetismus von Eisenverbindungen . . . . .	104
<b>Optisch-chemische Untersuchungen.</b>	
Abhängigkeit der Farbe von der Constitution . . . . .	105
Einfarbiges Licht . . . . .	106
Künstliche Leuchsteine . . . . .	107
Chemische Wirkungen des Lichts . . . . .	108

Bestimmung chemischer Lichtstärke . . . . .	111
Beziehungen zwischen Brechungsexponent und Dichte . . . . .	111
Brechungsvermögen . . . . .	116
Refraktionsäquivalente der Metalle und des Wasserstoffs . . . . .	118
Brechungsquotienten des Sylvins . . . . .	121
Brechungsindices und Dispersion verdünnter Schwefelsäure . . . . .	121
Dispersion von Gasen . . . . .	122
Künstliches Spectrum mit einer dunklen Linie . . . . .	124
Verschiedene Spectren desselben Gases . . . . .	125
Blitzspectren . . . . .	126
Nordlichtspectrum . . . . .	128
Spectren von kohlenstoffhaltigen Gasen, Kalium, Baryum . . . . .	128
Absorptionsspectren von Farbstofflösungen . . . . .	129
Spectroscop für Mineralien . . . . .	130
Anwendung des Spectralapparats zur Krystalluntersuchung . . . . .	130
Spectralapparate . . . . .	132

## Unorganische Chemie.

Allgemeines . . . . .	134
Sauerstoff . . . . .	134
Theorie der leuchtenden Flammen . . . . .	135
Ozon . . . . .	136
Wasserstoff . . . . .	137
Hydrogenium-Metalle . . . . .	137
Wasserstoffhyperoxyd . . . . .	145
Phosphor; Valenz desselben . . . . .	148
Unterphosphorige, phosphorige Säure und Phosphorsäure . . . . .	149
Phosphorwasserstoff . . . . .	150
Schwefel; Modificationen und Löslichkeit desselben . . . . .	150
Schweflige Säure . . . . .	152
Unterschwefelsäure . . . . .	152
Schwefelsäure und Salze . . . . .	153
Schwefelwasserstoff und Wasserstoffschwefel . . . . .	157
Schwefelmetalle . . . . .	158
Kohlenoxysulfid . . . . .	160
Kohlensulfid . . . . .	161
Jod; überjoda. Salze . . . . .	162
Chlor; Dichtigkeit . . . . .	171
Ueberchlors. (und übermangans.) Salze . . . . .	172
Chlorkohlenoxyd . . . . .	174
Phosphorsulfochlorid . . . . .	175
Fluor . . . . .	176
Stickstoff; salpetrige Säure . . . . .	176

Untersalpetersäure . . . . .	177
Salpetersäure . . . . .	179
Atmosphärische Luft (Gehalt an Ozon und Wasserstoffhyperoxyd)	180
Ammoniak (Ammonium-Amalgam) . . . . .	181
Dissociation von Ammoniakverbindungen . . . . .	182
Schwefelammonium . . . . .	184
Ammoniaksalze (kohlens. Ammoniak) . . . . .	185
Ammoniak (Einwirkung auf Phosphor) . . . . .	186
Pyrophosphaminsäuren . . . . .	187
Tetraphosphamide . . . . .	189
Sulfotriphosphamid . . . . .	191

## Metalle.

Oxydation der Metalle im galvanischen Strom . . . . .	192
Kalium : kohlens. Kali . . . . .	194
Kieselfluorkalium . . . . .	194
Ueberjods. Kali . . . . .	195
Cäsium : Kieselfluorcäsium . . . . .	195
Natrium : Borax . . . . .	196
Lithium : kohlens. Lithion . . . . .	196
Baryum : überchlors. Baryt . . . . .	196
Calcium : kohlens. Kalk . . . . .	197
Phosphors. Kalk . . . . .	197
Leuchtsteine . . . . .	197
Cerium : Atomgewicht . . . . .	200
Lanthan : Atomgewicht . . . . .	202
Beryllium : Beryllerde und Salze . . . . .	203
Silicium : Constitution der Verbindungen . . . . .	206
Kieselsäure . . . . .	207
Löslichkeit von Silicaten . . . . .	208
Siliciumoxychlorid . . . . .	209
Silicium-Jodid und Jodoform . . . . .	210
Tantal : Aluminiumlegirung . . . . .	212
Kaliumtantalfuorid . . . . .	212
Niobium (Ilmenium) : Hydrür desselben . . . . .	213
Niobium-Aluminium . . . . .	215
Niobsäuren und Ilmensäuren . . . . .	216
Metallsäuren der Columbite und des Aeschnits . . . . .	218
Molybdän (metallisches) . . . . .	220
Atomgewicht desselben . . . . .	221
Molybdäns. Salze (Krystallformen) . . . . .	221
Phosphormolybdänsäuren . . . . .	223
Molybdänchlorid . . . . .	225
Vanadin : vanadins. und wolframs. Ammoniak . . . . .	226
Chrom : Chromoxychlorid . . . . .	226

<b>Uran, metallisches</b>	226
<b>Mangan: Oxydulsalze</b>	227
Uebermangans. Kali	228
Schwefelmangan	229
Manganfluorür-fluorid	229
<b>Arsen: Arsenige Säure</b>	230
Arsens. Salze	231
Arsenwasserstoff	235
<b>Antimon: Antimonoxysalze</b>	236
Antimonoxychlorür	237
<b>Wismuth: Reinigung von Arsen</b>	238
<b>Zink: Reinigung von Arsen</b>	238
Phosphorzink, Schwefelzink	239
Chlorzink-Ammoniak	239
<b>Indium: Gewinnung und Reinigung</b>	240
Verbindungen des Indiums	242
<b>Cadmium: schwefels. Cadmiumoxyd-Kali</b>	246
<b>Zinn: Krystallisation</b>	246
<b>Blei: Schwefelblei</b>	247
<b>Thallium: Gewinnung</b>	247
Thalliumoxydulsalze	250
<b>Eisen: Darstellung des reinen Metalls</b>	257
Eisenoxydhydrat; Eisenoxydsaccharat	258
Schwefels. Eisenoxydul und Schwefel	260
Schwefeleisen, krystallisirtes	261
Basisches Eisenchlorid	261
Eisenfluorid	262
<b>Kobalt: Salpetrigs. Kobaltoxyd-Kali</b>	263
Kobaltchlorür	264
Kobalt-Ammoniak-Verbindungen	264
<b>Kupfer: Darstellung feinzertheilten Metalls</b>	269
Kupfer-Zinnlegirungen	269
<b>Quecksilber: Dampf des Chlorürs</b>	270
<b>Silber: Darstellung reinen Metalls, Destillation</b>	271
<b>Platin: Legirung mit Blei</b>	272
Chlorjodplatin	272
Platinchlorid- und -Bromid-Doppelsalze	273
Diplatincarbonyltetrachlorid	275
Platin-Ammoniak-Verbindungen	278
Platinrückstände, ihre Verarbeitung	280



## Organische Chemie.

## Allgemeines.

Umlagerung der Atome im Molecül . . . . .	289
Additionsproducte aromatischer Körper . . . . .	290
Reduction organischer Verbindungen . . . . .	291
Verwandlung von Chloriden in Jodide . . . . .	293
Oxydation organischer Verbindungen . . . . .	294
Cyan, Verwandlung in Paracyan und Oxamid . . . . .	297
Cyanwasserstoffsäure aus Acetylen . . . . .	300
Ferrocyanmetalle . . . . .	301
Mangano- und Manganidcyanmetalle . . . . .	306
Kobaltocyanmetalle . . . . .	306
Nitroprussidmetalle . . . . .	308
Baryumdoppelcyanmetalle . . . . .	313
Cyanquecksilber, Darstellung . . . . .	313
Cyansilber, Einwirkung auf Chlorschwefel . . . . .	313
Cyansäure, Eigenschaften . . . . .	314
Amidodicyansäure . . . . .	315

## Kohlenwasserstoffe.

Siedepunkte der gesättigten Kohlenwasserstoffe . . . . .	319
Oxydationsproducte derselben . . . . .	320
Paraffin . . . . .	322
Sumpfgas, Verwandlung in condensirtere Körper . . . . .	325
Methylenchlorid . . . . .	327
Chloroform . . . . .	327
Dimethyl (Aethylwasserstoff) . . . . .	328
Propylwasserstoff und Butylwasserstoff . . . . .	329
Hexyl- und Octylwasserstoff . . . . .	330
Oele des Burmah-Erdöls . . . . .	332
Aethylen, Verwandlung in condensirtere Producte . . . . .	333
Alphaamylen . . . . .	333
Diamylen, Oxydationsproducte . . . . .	334
Hexylen und Verwandlungsproducte . . . . .	335
Benylen . . . . .	337
Propylen- und isomere Allylverbindungen . . . . .	338
Benzol, Chlorsubstitutions- und Additionsproducte . . . . .	342
Dichlorbenzolsulfosäure . . . . .	358
Toluol, Bildungsweisen . . . . .	359
Dichlortoluole . . . . .	360
Vierfach-gechlorte Toluole . . . . .	360
Fünffach-gechlorte Toluole . . . . .	362
Sechsfach-gechlorte Toluole . . . . .	363
Siebenfach-gechlorte Toluole . . . . .	364

Trimethylbenzole (Cumol) . . . . .	365
Trinitropseudocumol und Reductionsproducte . . . . .	366
Bromsubstitutionsproducte des Pseudocumols . . . . .	368
Xylylsäure und Paraxylylsäure . . . . .	369
Xylidinsäure . . . . .	370
Pseudocumol aus Methyltoluol . . . . .	372
Cumol aus Steinkohlentheeröl . . . . .	373
Mesitylen und Oxydationsproducte . . . . .	373
Uvitinsäure und Trimesinsäure . . . . .	375
Styrol, Bildung aus Aethylbenzol und Bromäthylbenzol . . . . .	376
Styrolreihe . . . . .	377
Terpentinöl . . . . .	378
Tereben aus Butylenbromid . . . . .	379
Kohlenwasserstoffe aus Steinkohlentheeröl . . . . .	381
Naphtalin (Perchlornaphtalin) . . . . .	381
Naphtalin und chlorige Säure (Dioxynaphtalinsäure) . . . . .	382
Chlornaphtochinonsulfosäure . . . . .	390
Naphtochinon . . . . .	392
Anthracen, Bildung und Producte . . . . .	393
Constitution desselben . . . . .	394
Darstellung und Eigenschaften (Photen) . . . . .	395
Oxybinitrephoten . . . . .	397
Abscheidung von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäure . . . . .	398
Phosen und Paraphosen . . . . .	404
Acetylen, Bildung . . . . .	409
Phenylacetylen (Acetenylbenzol) . . . . .	409

## Alkohole.

Bildung von Alkoholen aus fetten Säuren durch Oxydation . . . . .	412
Durch Reduction . . . . .	413
Aethernatron . . . . .	414
Jodsäureäther . . . . .	415
Chlorschwefelsäureäther . . . . .	415
Aethyläther . . . . .	417
Aetherarten, Einwirkung des Broms darauf . . . . .	417
Phosphoroxäthylverbindungen . . . . .	419
Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf organische Körper . . . . .	424
Zinkäthyl (Darstellung) . . . . .	425
Einwirkung desselben auf Chloreyan, salpetrigs. und salpeters.	
Aetherarten . . . . .	426
Silicopropionsäureäther . . . . .	427
Gährungsproducte des Weingeists . . . . .	429
Propylalkohol (normaler), Bildung aus Weingeist . . . . .	431
Darstellung desselben aus Fuselölen . . . . .	434
Isopropylverbindungen . . . . .	436

Butylalkohol, Bildung aus Isopropylalkohol . . . . .	436
Darstellung desselben aus gechlortem Aethyläther . . . . .	437
Butylen und Butylverbindungen daraus . . . . .	441
Amylalkohol und Zinnchlorid . . . . .	445
Aethyl-Allylverbindungen . . . . .	446
Caprylalkohol aus Ricinusöl . . . . .	447
Caprylalkohol aus Purgueiröl . . . . .	448
Caprylverbindungen aus Caprylen . . . . .	449
Allylverbindungen aus Glycerin . . . . .	450
Aethylenverbindungen, Chlorjodäthylen . . . . .	451
Mononatriumglycol . . . . .	451
S. g. Propylphycit . . . . .	452
Epichlorhydrin, Producte daraus . . . . .	454
Phenol, Verbindung mit Kohlensäure . . . . .	455
Dichlorphenol . . . . .	456
Kresol . . . . .	458
Xylenol (Xenol) aus Xylol dargestellt . . . . .	458
Chinone; Tetrachlorchinon und Trichlorchinon . . . . .	460
Resorcin aus Benzol dargestellt . . . . .	465
Gechlorte Toluchinone . . . . .	466
Quajacol aus Brenzcatechin dargestellt . . . . .	466
Orcin, Verbindungen . . . . .	467
Phloron aus Kresol . . . . .	470
Pyrogallussäure . . . . .	471
Naphtochinone (Bichlornaphtochinon) . . . . .	471
Oxynaphtochinonsulfosäure . . . . .	475
Chloroxynaphtalinsäure . . . . .	476
Tetrachlorphtalsäure . . . . .	477
Anthracenderivate, Alisarin . . . . .	479
Nitrooxyalisarin, Purpurin . . . . .	479
Chrysophansäure . . . . .	480
Aldehyde, Dichloraldehyd . . . . .	480
Dichloracetal . . . . .	481
Trichloracetal . . . . .	481
Benzaldehyd, Reduction durch Natrium . . . . .	482
Chlorobensil . . . . .	483
Natrium-Salicylwasserstoff . . . . .	484
Benzylsalicylwasserstoff . . . . .	485
Benzylsalicylsäure . . . . .	486
Acetosalicylwasserstoff . . . . .	486
Butyrosalicylwasserstoff . . . . .	488
Buttersäurecumin . . . . .	489
Cumin, Constitution desselben . . . . .	489
Anisaldehyd, Bildung aus Anisöl . . . . .	490

<b>Ketone, Acetonderivate</b> . . . . .	492
Schwefelaceton . . . . .	493
Campher, Einwirkung von Jodwasserstoff . . . . .	495
Campher, Einwirkung von Natrium und Methyljodid . . . . .	497
<b>Säuren.</b>	
Chlorkohlensäureäther . . . . .	498
Dampftension von Ameisensäure-Aethyläther und Essigsäure-Methyläther . . . . .	500
Doppelsalz von Chromacetat und Chromnitrat . . . . .	501
Electrolytische Oxydation der Essigsäure . . . . .	503
Monochloracetylchlorid . . . . .	503
Triacetojodol, Verwandlungen desselben . . . . .	504
Essigsäure, Oxydation zu Oxalsäure . . . . .	508
Essigäther, Einwirkung von Natrium . . . . .	509
Einwirkung von Aethernatron auf Aetherarten . . . . .	511
Aethyllessigsäure (Buttersäure), Bildungsweise . . . . .	514
Chlorpropionsäure . . . . .	517
Isojodpropionsäure . . . . .	518
Cyanpropionsäure und Parabernsteinsäure . . . . .	519
Trennung von Buttersäure und Valeriansäure . . . . .	520
Valeriansäure, Modificationen . . . . .	521
Capronsäure, Product der Gährung . . . . .	522
Synthese der Capronsäure . . . . .	523
Glyoxylsäure (Glyoxalsäure), Formel derselben . . . . .	524
Diglycolsäure . . . . .	528
Milchsäure, Spaltung derselben . . . . .	528
Dimilchsäureäther, Versuch zur Darstellung derselben . . . . .	528
Aethylcrotonsäure . . . . .	529
Brenstraubensäure und Brom . . . . .	530
Verwandlung der Dicarbonsäuren in Monocarbonsäuren . . . . .	532
Verwandlung von Kohlensäure in Oxalsäure . . . . .	532
Reduction der Oxalsäure . . . . .	533
Isobornsteinsäure . . . . .	534
Citraconsäure . . . . .	534
Apfels. Silber . . . . .	535
Synthese der Weinsäure . . . . .	535
Weins. Sesquioxiddoppelsalze . . . . .	536
Brenzweinsäure . . . . .	537
Pyrotitarsäure . . . . .	538
Citrons. Salze . . . . .	539
Glutonsäure . . . . .	541
Tetracetylzuckersäureäther . . . . .	544
Oxydationsproducte des Benzols . . . . .	546
Benzoesäure aus Naphtalin . . . . .	549

Sublimation aus Benzoeharz . . . . .	549
Paranitrobenzoesäure . . . . .	550
Oxybenzoesäure . . . . .	550
Salicylsäure, Darstellung aus Benzoesäure . . . . .	552
Anthranilsäure . . . . .	554
Substitutionsproducte der Paraoxybenzoesäure . . . . .	555
Substitutionsproducte der Anissäure . . . . .	558
Verwandlung der Gallussäure in Ellagsäure . . . . .	559
Bromalphatoluylsäure (Phenylbromessigsäure) . . . . .	560
Synthese der Zimmtsäure . . . . .	562
Atropasäure und Tropasäure . . . . .	563
Cinnamein . . . . .	566
Zimmtsäure - Benzyläther . . . . .	568
Phenylpropionsäure . . . . .	569
Camphersäure . . . . .	570
Pimarsäure . . . . .	571
Carbonaphtolsäure . . . . .	572
Destillationsproducte der Aethersulfokohlensäure . . . . .	573
Verhalten des Kohlenoxysulfids gegen Aetherkali . . . . .	573
Carbonyldisulfodiäthyl . . . . .	574
Thiobenzoesäure . . . . .	575
Benzoylsulfid . . . . .	579
Thiozimmtsäure . . . . .	581
Dithiobenzoesäure . . . . .	582
Chlordithiobenzoesäure . . . . .	584
<b>Sulfosäuren, neue Bildungsweise derselben . . . . .</b>	<b>585</b>
Einwirkung von schweflgs. Alkalien auf Chloroform . . . . .	586
Methylsulfosäure . . . . .	587
Aethylsulfosäure . . . . .	587
Isäthionsäure . . . . .	588
Aethyendisulfosäure . . . . .	588
Sulfoessigsäure . . . . .	588
Dichloroxymethylsulfinsäure . . . . .	589
Methintrisulfosäure . . . . .	590
Einwirkung der schweflgs. Alkalien auf Monochloräthylchlorid . . . . .	592
Aethylenoxyd und zweifach-schweflgs. Alkalien . . . . .	593
Amylendisulfinsäure . . . . .	593
Chlormethylisäthionsäure . . . . .	595
Glycerinsulfosäuren . . . . .	596
Derivate der Benzolsulfosäure . . . . .	597
Nitrophenolsulfosäure . . . . .	601
Dichlorphenolsulfosäure . . . . .	603
Benzoylparaphenolsulfosäure . . . . .	603
Benzoylisäthionsäure . . . . .	606

Phenoldisulfosäure . . . . .	607
Benzylsulfosäure . . . . .	609
Monochlorbenzylsulfosäure . . . . .	610
Xylolschweifige Säure . . . . .	610
Cumolsulfosäuren . . . . .	612
Isocumolsulfosäure . . . . .	615
Mesitylensulfosäure . . . . .	617
Methyläthylbenzolsulfosäure . . . . .	619
Phoronecumolsulfosäure . . . . .	620
$\alpha$ - und $\beta$ -Naphtalinsulfosäure . . . . .	622
Amide der Säuren.	
Verbindungen derselben mit Aldehyden . . . . .	623
Caprylamid . . . . .	624
Bittermandelöl - Formobenzoylamid . . . . .	624
Oenanthol - Disulfocarbaniid . . . . .	628
Oenanthol und Succinaniid sowie Benzanilid . . . . .	629
Nitrile und Cyanide der Alkoholradicale.	
Acetonitril . . . . .	630
Propionitril . . . . .	631
Formonitril und Essigsäure . . . . .	631
Acetonitril und Essigsäure . . . . .	632
Propionitril und Essigsäure . . . . .	632
Einwirkung von Natrium auf Acetonitril . . . . .	633
Caprylonitril . . . . .	634
Menaphtoxylnitril (Cyannaphtyl) . . . . .	634
Menaphtoxylsäure, Menaphtylamin . . . . .	637
Cyanphenyl (Benzonitril) aus Benzolsulfosäure . . . . .	641
Cyannaphtyl aus Naphtalinsulfosäure . . . . .	642
Carbylamine (Formonitrile) . . . . .	643
Oxydation derselben . . . . .	644
Isopropylcarbylamin . . . . .	647
Schwefelhaltige Amide und Cyanide.	
Sulfocarbaminsäure . . . . .	649
Sulfocarbaminsäure, Acetonin, Diäthyliden, Diamyliden . . . . .	651
Schwefelcyanäthyl, Zersetzungen und Verbindungen . . . . .	651
Isomere der Schwefelcyanäther : Senföle . . . . .	653
Äthylsenföl . . . . .	654
Methylsenföl . . . . .	657
Amylsenföl . . . . .	657
Tolylsenföl . . . . .	658
Benzylsenföl . . . . .	659
Constitution der Senföle . . . . .	659
Reactionen derselben . . . . .	660

Thiosinnamin, Verbindungen mit Jod . . . . .	664
Verbindungen mit Jodäthyl und Jodamyl . . . . .	665
Verbindungen mit Cyan . . . . .	666
Sulfocarbaniid, Zersetzung mit Kupfer . . . . .	668
Sulfocarbtoluid, Zersetzung durch Kupfer . . . . .	670
Phenylsulfocarbamid . . . . .	672

## Organische Basen.

Reductionsproducte des Salpeteräthers . . . . .	672
Hydroxylaminsalze . . . . .	675
Aethoxyläthylamin . . . . .	678
Methylamin aus Cyanwasserstoff . . . . .	680
Aethylamin aus Methylalkohol . . . . .	681
Isopropylamin . . . . .	682
Diisopropylamin . . . . .	682
Pyridin, künstliche Darstellung . . . . .	682
Guanidin aus Chlorpikrin . . . . .	683
Guanidin aus Chloreyan und Ammoniak . . . . .	685
Kreatin, Constitution . . . . .	685
Kreatin, Synthese . . . . .	685
Harnstoff, Darstellung aus cyans. Blei . . . . .	686
Harnstoff, Bildung aus kohlen. Ammoniak . . . . .	687
Harnstoff, Einwirkung von Ameisensäure . . . . .	687
Oxamid, Einwirkung von Säuren . . . . .	688
Harnstoff und Essigsäureanhydrid . . . . .	689
Toluylenharnstoff . . . . .	690
Condensirte Harnstoffe, Diureide . . . . .	691
Triureide und Polyureide . . . . .	692
Einwirkung von Jodäthyl auf Glycocoll . . . . .	693
Einwirkung von Jodäthyl auf glycolamids. Silber . . . . .	694
Darstellung der Glycolamidsäuren aus Chloressigsäure . . . . .	695
Diglycolamidsäurediamid . . . . .	696
Glycocollamid . . . . .	697
Triglycolamidsäure, Salze und Verwandlungen . . . . .	698
Oxyhippursäure und Jodhippursäure . . . . .	699
Acetursäure, Bildung aus Chloressigsäure . . . . .	700
Harnsäure, Spaltung in Glycocoll, Kohlensäure und Ammoniak . . . . .	701
Constitutionsformeln der Harnsäure und ihrer Oxydationsproducte . . . . .	702
Zersetzung der Harnsäure durch concentrirte Schwefelsäure . . . . .	703
Darstellung des Alloxans aus Harnsäure . . . . .	704
Xanthin . . . . .	705
Leucin, Zersetzung durch Jodwasserstoff . . . . .	705
Leucin, Bildung aus Bromcapronsäure . . . . .	706
Tyrosinartiger Körper aus Vitellin . . . . .	706
Amidobenzoesäure und Cyansäure (Oxybenzaminsäure) . . . . .	708



Producte aus Oxybenzaminsäure . . . . .	710
Verwandlungen des Amidobenzoëssäure-Cyanids . . . . .	710
Amidobenzonitril aus Nitrobenzonitril . . . . .	712
Oxyaldine : Hydracetamid . . . . .	715
Oxytrialdin . . . . .	717
Oxypolyaldine . . . . .	718
Oenanthoxaldine . . . . .	721
Acroleinderivate . . . . .	721
Thialdine : Acrothialdin . . . . .	722
Oenanthothialdin . . . . .	723
Valerothialdin . . . . .	726
Thiacetonin . . . . .	727
Carbothialdin . . . . .	727
Aldehydin . . . . .	728
Cholin, Synthese . . . . .	729
Lecithin . . . . .	730
Lecithinsalze und Constitution . . . . .	731
Anilin und Phosphorsulfochlorid . . . . .	734
Bichloranilin . . . . .	735
Tetrachloranilin . . . . .	735
Carbanilidsäureäther . . . . .	735
Anilidoacetanilid . . . . .	737
Benzoylsulfanilsäure . . . . .	737
Azobenzid und Bromwasserstoff . . . . .	739
Azobenzid, Bildung und Verwandlungen . . . . .	740
Diazophenol aus Amidophenol . . . . .	741
Pikraminsäure . . . . .	742
Diamidobenzol aus Dinitrophenol . . . . .	743
Triamidophenol . . . . .	744
Pseudotoluidin . . . . .	744
Reactionen des Pseudotoluidins . . . . .	746
Pflanzenbasen, Schwefelcyandoppelverbindungen derselben . . . . .	747
Aconitin . . . . .	748
Chinin (Conchinin) . . . . .	749
Cinchonidin . . . . .	752
Chinoïdin . . . . .	753
Hyoscyamin . . . . .	753
Mercurialin . . . . .	754
Strychnin . . . . .	755
Strychnin-Methyl- und Aethyljodid, physiologische Wirkung . . . . .	756
Kohlenhydrate und Aehnliches . . . . .	758
Rohrzucker und Salzlösungen . . . . .	758
Rohrzucker und Weinsäure . . . . .	759

Oxydation des Traubenzuckers durch Kupferoxyd . . . . .	760
Nitroglucose . . . . .	760
Cellulose . . . . .	761
Holzgewebe . . . . .	762
Stärkmehl . . . . .	763
Dextrin in der Manna . . . . .	763
Reduction des Kupferoxyds durch Mannit . . . . .	764
Abietit . . . . .	765
Glucoside : Isoploridzin . . . . .	765
Hydräsculin, Hydräsculetin . . . . .	767
Thevetin, Theveresin . . . . .	768
Murrayin, Murrayetin . . . . .	770
Dambonit, Dambose . . . . .	772
Rhinanthin . . . . .	774
$\alpha$ -Rhamnegin, $\alpha$ -Rhamnetin . . . . .	775
Rhamnin . . . . .	776
Metapectinsäure, Pectinose . . . . .	780
Pectinkörper aus der Rofskastanie . . . . .	782
Gerbstoff aus Nadeln von <i>Abies pectinata</i> . . . . .	784
Gerbsäure aus Sumach, Filixgerbsäure . . . . .	785
Catechusäure und Catechugerbsäure . . . . .	785
Eigenthümliche Pflanzenstoffe . . . . .	788
Indigblau . . . . .	788
Chlorophyll . . . . .	789
Xylidein . . . . .	791
Schmelzpunkt von Fetten . . . . .	792
Cerotinsäure in Carnahubawachs . . . . .	793
Schwarzes Wachs . . . . .	793
Carvol . . . . .	794
Cicuten . . . . .	794
Maracaibobalsam, Metacopaivasäure . . . . .	795
Pikrotoxin . . . . .	796
Morin . . . . .	797
Atractylsäure . . . . .	798
Maltin, Diastase . . . . .	799
Pflanzenchemie und Pflanzenanalysen.	
Bestandtheile der Blätter der Esche . . . . .	800
Upas Antiar, Antiarin . . . . .	801
Curcuma; Curcumol . . . . .	803
Blätter und Blüten von <i>Ledum palustre</i> . . . . .	808
Spanischer Pfeffer . . . . .	804
Sennesblätter . . . . .	804
<i>Fucus crispus</i> (Goëmin) . . . . .	805

Kork . . . . .	805
Gewürzstranch ( <i>Calycanthus floridus</i> ) . . . . .	806
Rofkastanienblätter . . . . .	807
Gerbstoffgehalt der Rinde australischer Bäume . . . . .	807
Französisches Scammonium . . . . .	808
Euphorbium, Euphorbon . . . . .	809
Chrysophansäure in der Rinde von <i>Cassia bijugo</i> . . . . .	810
Aronswurzel, Plantago, Pomeranzen, Sassafras . . . . .	811
Gerste (Cholesterin) . . . . .	811
Maulbeerblätter . . . . .	812
Morphin in <i>Argemone mexicana</i> . . . . .	813
Harzbildung; Keimen; Saftsteigen . . . . .	813
<b>Aschenanalysen.</b>	
Rinde von China de Puerto Cabello . . . . .	814
Kranke Orangeblüme . . . . .	814
Apfelsinenschalen . . . . .	814
Samen von <i>Bixa Orellana</i> . . . . .	815
<b>Eiweißkörper; Dialyse von Alkalilösungen</b>	
Legumin aus Erbsen . . . . .	816
Conglutin aus Mandeln und Lupinen . . . . .	817
Zersetzung derselben mit Schwefelsäure . . . . .	820
Albumin . . . . .	820
Chondrin . . . . .	820
<b>Thierchemie.</b>	
Hämoglobin . . . . .	821
Hämin . . . . .	821
Hämoglobin und Acetylen . . . . .	822
Hämoglobin, Gehalt der Blutzellen daran . . . . .	823
Oxyhämoglobin und salpetrigs. Salze . . . . .	823
Gänsegalle . . . . .	823
Gallenfarbstoffe; Bilirubin; Biliverdin . . . . .	825
Colophalin- (Bilirubin) Verbindungen, Biliverdin . . . . .	826
Bilirubin aus Strumacyste . . . . .	827
Luteohämatoidin . . . . .	828
Milch, Vorkommen von Kreatin darin . . . . .	828
Harn; Vorkommen von oxalurs. Ammoniak . . . . .	828
Uromelanin . . . . .	828
Urocyanin . . . . .	829
Eidotter, Stärkemehlkörner darin . . . . .	829
Leber . . . . .	830
Pankreas . . . . .	830
Respiration der Thiere . . . . .	831
Blähungsgase . . . . .	831

Seröse Transsudate . . . . .	832
Fettbildung im Thierkörper . . . . .	832
Stoffwechsel . . . . .	833
Leichenbefund . . . . .	834

### Analytische Chemie.

Allgemeines . . . . .	835
Aufschließung von Mineralien . . . . .	837
Methode der Analyse von Wassern . . . . .	839
Salpetersäure im Brunnenwasser . . . . .	845
Alkalien im Brunnenwasser . . . . .	846
Carbonate im Brunnenwasser . . . . .	847
Analyse der Basalte . . . . .	848
Bodenanalyse . . . . .	848
Analyse der Pflanzenaschen . . . . .	849

### Erkennung und Bestimmung unorganischer Substanzen.

Schwefel im Leuchtgas . . . . .	849
Schwefelwasserstoff und Kohlensäure im Leuchtgas . . . . .	850
Schweflige Säure . . . . .	851
Schwefel, Phosphor und Kupfer in Eisenerzen . . . . .	851
Schwefel im Roheisen . . . . .	851
Kohlenstoff im Eisen . . . . .	852
Silicium im Eisen . . . . .	853
Kohlenstoffgehalt des Graphits . . . . .	855
Phosphor im Eisen . . . . .	855
Phosphorsäurebestimmung . . . . .	856
Superphosphate . . . . .	858
Jodsäure . . . . .	859
Chlor neben Jod . . . . .	859
Chlor neben Brom . . . . .	860
Jod . . . . .	861
Brom neben Chlor . . . . .	862
Chlor, Brom und Jod . . . . .	863
Cyanwasserstoff, Erkennung . . . . .	864
Salpetrige Säure, Bestimmung . . . . .	865
Salpetersäure-Bestimmung . . . . .	866
Ammoniak, Erkennung und Bestimmung . . . . .	868
Reagens auf Alkalinität . . . . .	870
Reaction auf Metalle mit Phosphor . . . . .	870
Kalibestimmung . . . . .	871
Indirecte Bestimmung von Kali und Natron . . . . .	872
Trennung von Kalk und Magnesia . . . . .	872

Manganbestimmung in Eisen und Eisenerzen . . . . .	872
Zink, volumetrische Bestimmung . . . . .	874
Kobalt und Nickel, Reactionen . . . . .	874
Volumetrische Kobaltbestimmung . . . . .	875
Reagens auf Nickel . . . . .	876
Chrom, Erkennung und Bestimmung . . . . .	877
Volumetrische Kupferbestimmungen . . . . .	878
Silberbestimmung . . . . .	880
Quecksilber, Nachweis in organischen Stoffen . . . . .	881
Gold, Nachweisung . . . . .	881
Unterscheidung von Arsen und Antimon . . . . .	881
<b>Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen.</b>	
Organische Elementaranalyse . . . . .	882
Nachweis des Chloroforms . . . . .	884
Essigsäure . . . . .	885
Nachweisung der Buttersäure im Glycerin . . . . .	885
Bestimmung der Weinsäure und Aepfelsäure . . . . .	885
Nachweisung der Aepfelsäure . . . . .	886
Nachweisung der Weinsäure . . . . .	887
Bestimmung der Gerbsäure . . . . .	887
Prüfung der Chinarinde . . . . .	888
Opiumprobe . . . . .	889
Bestimmung des Morphins . . . . .	889
Nachweisung des Morphins . . . . .	890
Nachweisung des Strychnins und Veratrins . . . . .	892
Nachweisung des Pikrotoxins . . . . .	893
Nachweisung des Cantharidins . . . . .	893
Prüfung des Mehls . . . . .	893
Spiritus . . . . .	894
Volumetrische Zuckerbestimmung . . . . .	894
Aschenbestimmung des Rohzuckers . . . . .	895
Erkennung von Zucker oder Dextrin im Glycerin . . . . .	896
Indigoprüfung . . . . .	896
Reaction thierischer Gewebe . . . . .	897
Reaction auf Eiweißkörper . . . . .	897
Pettenkofer's Gallensäurereaction . . . . .	898
Nachweisung der Gallensäuren . . . . .	898
Bestimmung des Stickstoffs im Harn . . . . .	899
Bestimmung des Harnstoffs . . . . .	899
Erkennung von Blutflecken . . . . .	900
Spectroscopische Untersuchung des Bluts . . . . .	901
Milchprüfung . . . . .	901
Apparate . . . . .	901

## Technische Chemie.

Metalle : Legirungen . . . . .	906
Gold, Affinirung . . . . .	908
Silber, Scheidung aus Werkblei . . . . .	908
Quecksilber . . . . .	909
Zinn . . . . .	909
Wismuth, Gewinnung . . . . .	909
Kupfer . . . . .	910
Nickel . . . . .	910
Eisen aus titanhaltigen Erzen . . . . .	911
Eisen aus phosphorhaltigen Erzen . . . . .	912
Bessemerereisen . . . . .	914
Gußstahl . . . . .	915
Aluminium . . . . .	915
Silbermünzen . . . . .	916
Kupfer-Zinnlegirungen . . . . .	917
Kupfer-Zinklegirungen . . . . .	918
Amalgamirung des Eisens . . . . .	918
Metallüberzüge . . . . .	919
Galvanoplastik . . . . .	920
 Metalloide, Säuren, Alkalien und Salze.	
Sauerstoff, Gewinnung . . . . .	922
Wasserstoff, Darstellung . . . . .	922
Phosphor . . . . .	923
Schwefel, Gewinnung aus Sodadickständen . . . . .	923
Schweflige Säure, Schwefelsäureanhydrid . . . . .	927
Schwefelkohlenstoff . . . . .	928
Salzsäure . . . . .	928
Kieselflußsäure . . . . .	928
Ammoniak . . . . .	929
Chlorkalium, chlors. Kali . . . . .	929
Blutlaugensalzfabrikation . . . . .	930
Ungarische Soda . . . . .	931
Sodafabrikation . . . . .	931
Borax . . . . .	932
Phosphors. Natron . . . . .	933
Vorkommen und Gewinnung des Natronsalpeters . . . . .	933
Fluornatrium . . . . .	933
Kesselstein . . . . .	933
Gyps . . . . .	933
Schwefels. Magnesia . . . . .	934
Metallsalze . . . . .	934

**Schießpulver und Verwandtes.**

Schießpulver . . . . .	935
Minengase . . . . .	935
Dynamit . . . . .	937
Zündstoffe . . . . .	937

**Mörtel, Thon, Glas.**

Mörtel . . . . .	938
Cement . . . . .	939
Feuerfester Thon . . . . .	940
Ziegelsteine . . . . .	941
Feuerfeste Masse aus Magnesia . . . . .	941
Dachschiefer . . . . .	942
Conservirung von Steinen, Glasur . . . . .	942
Flintglas, künstliche Edelsteine . . . . .	943
Versilbern und Vergolden des Glases . . . . .	943
Verplatiniren von Glas und Porcellan . . . . .	945

**Agrikulturchemie.**

Bodenkunde . . . . .	946
Dünger und Düngerwirkung . . . . .	948
Pflanzenentwicklung in Lösungen . . . . .	951

**Nahrungsmittel . . . . . 952**

Getreide, Stärke, Brodbereitung . . . . .	953
Oblaten . . . . .	954
Bankerüben, Zucker . . . . .	955
Knochenkohle . . . . .	956
Malz . . . . .	957
Bier . . . . .	958
Wein, Weingeist . . . . .	959
Salpetrige Gährung . . . . .	960
Hefe, Essig . . . . .	962
Wasser . . . . .	963
Milch . . . . .	963
Conserviren des Fleisches, Fleischbrühe . . . . .	964

**Brennstoffe : Rothkohle . . . . . 965**

Holzkohle, Torf, Steinkohle . . . . .	967
Verschiedene Brennstoffe . . . . .	972
Heizung, Einfluß derselben auf die Zimmerluft . . . . .	973

**Leuchtstoffe : Petroleum . . . . . 975**

Paraffin, Leuchtgas . . . . .	977
Beleuchtung . . . . .	978
Bleichen fatter Oele, Seife . . . . .	979



<b>Vegetabilische und thierische Faser : Baumwolle</b>	980
Rösten und Bleichen des Flachses	981
Conservirung des Holzes	983
Seide	983
Leder	984
<b>Färberei : Beizen, Verdickungsmittel</b>	985
Färben mit verschiedenen Farbstoffen	986
Lösliches Berlinerblau	987
Krappfarbstoffe	987
Anilinfarbstoffe : Allgemeines	988
Geranosin	988
Anilinblau	989
Lösliches Anilinschwarz	990
Naphtalinfarbstoff	991
Isopurpur. Salze	991
Rosolsäurelacke, Farbstoffextracte	992
Nürnberger Violett, Ultramarin, Chromgrün	993

### Mineralogie.

<b>Allgemeines : Formeln der Mineralien</b>	994
Alkalische Reaction der Mineralien	994
Gold- und Silberlegirungen	994
<b>Arsenide und Sulfuride : Speiskobalt, Erdkobalt, Arsen-</b>	
kobalteisen, Rothnickelkies, liches Rothgültigerz, Kobalt-	
blüthe, Pharmakolith, Wittichenit, zersetzter Granit	995
Whitneyit, Chatamit, Mispickel	996
Gersdorffit, Polytelit, Glanzkobalt	997
Enargit, Jamesonit, Tetrahedrit	998
Eisenkies, Bernhardtit, Eisennickelkies, Cosalit	999
<b>Tellurmineralien, amerikanische</b>	1000
<b>Wasserfreie Oxyde : Quarz, Tridymit</b>	1001
Eisenglanz, Pleonast, Chrysoberyll, Pegmatit	1002
Braunstein, Chrompicotit, Chromeisenstein	1003
<b>Wasserhaltige Oxyde : Umbra</b>	1004
<b>Silicate : Constitution der natürlichen</b>	1004
Berechnung gemischter Feldspathe	1005
Hypersthen	1005
Olivin, Willemit, Tephroit, Harmotom, Wöhlerit	1006
Sanidin, Staurolith, Almandin, Spessartin, Labradorit	1007

Damourit, Hornblende, Hanyu . . . . .	1008
Wasserhaltige Silicate : Aquacryptit, Pyrophyllit . . . . .	1008
Wilsonit, Epiphanit, Steinmark, Damourit, Pyrophyllit . . . . .	1009
Thomsonit, Kämmererit, Kotschoubeyit, Pennin, Melopsit . . . . .	1010
Ivigit, Serpentin, Achtaragdit . . . . .	1011
Titanate und Niobate : Sphen, Greenovit . . . . .	1012
Tschewkinit, Koohelit . . . . .	1013
Phosphate : Apatit, Phosphorit . . . . .	1013
Chalkolith, Sarkopsid . . . . .	1014
Schwedische Phosphate und einige Silicate . . . . .	1015
Arseniate : Cornwallit, Adamin . . . . .	1016
Chromate : Laxmannit . . . . .	1016
Borate : Sussexit, Silicoborocalcit . . . . .	1017
Sulfate : Bronchantit, Linarit, Gyps, Anhydrit, Cölestin, Baryto- cölestin . . . . .	1018
Sussanit, Leadhillit . . . . .	1019
Carbonate : Kalkspath . . . . .	1019
Chloride : Sylvit und Kainit, Polyhalit, Sellaite . . . . .	1019
Organoide : Ozokerit . . . . .	1020
Pseudomorphosen . . . . .	1020

## Chemische Geologie.

Anwendung des Mikroskops . . . . .	1021
Gesteinsuntersuchungen : Einwirkung des Wassers auf Granit . . . . .	1021
Gesteine der Insel Hochland . . . . .	1022
Gesteine von Spitzbergen . . . . .	1024
Steinsalzbildung . . . . .	1025
Salpeterbildung in Peru . . . . .	1025
Gase der Petroleumquellen . . . . .	1026
Mikroskopische Leucite ; Quarzgehalt in Silicatgemengen . . . . .	1026
Granatin, Ballagankalksteine . . . . .	1027
Alter der Sandsteine . . . . .	1028
Gneifs ; Sand von Forges-les-Bains . . . . .	1029
Versteinerte Schwämme ; Lava . . . . .	1030
Lava und Eruptionssteine des Vesuv . . . . .	1031
Eruptionsgase von den Azoren . . . . .	1034
Wasseruntersuchungen . . . . .	1034
Quellwasser ; Deutsche : Tetschen-Bodenbach ; Langenbruck in Baselland ; Idaquelle zu Biloves in Böhmen . . . . .	1035

Thermen von Neuenahr . . . . .	1036
Schwefelquelle zu Oberdorf im Allgäu, Quellen bei Rastenberg	1037
Schwefelwasser von Seebbruch . . . . .	1038
Russische : Schwefelwasser von Chilowo . . . . .	1038
Französische : Mineralwasser von Salles-d'Aude . . . . .	1038
Englische : Schwefelquellen von Harrogate . . . . .	1039
Wasser von Holy Well in Humphrey Head . . . . .	1040
Italienische : Mineralwasser von Salice, Quellen von Ischia, Solfataren . . . . .	1040
Wasser von Jamaica . . . . .	1041
Meteorite : Allgemeines . . . . .	1041
Deutsche : Meteoriten von Nöbdenitz und Zwickau . . . . .	1041
Croatische : Meteorit von Slavetić . . . . .	1041
Polnische : Meteorit von Pultusk . . . . .	1042
Italienische : Meteorit von Casale . . . . .	1043
Französische : Meteorit von Sanguis-Saint-Étienne . . . . .	1043
Meteorit von Juvenas, von Ornans . . . . .	1044
Californische : Meteorit von Cleveland . . . . .	1044
Mexicanische . . . . .	1045
Meteorite von den Philippinen und von Murcia in Spanien . . . . .	1045
Meteorit von Rio Juncal und Pedernal . . . . .	1045
Meteorit von Deesa . . . . .	1046
Meteorit von San Francisco in Mexico . . . . .	1046
Meteorit von Tadjera . . . . .	1046

## Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, daß die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . Reihe [Folge, série, series] ist.

- Ann. Chem. Pharm.** bedeutet: *Annalen der Chemie u. Pharmacie*, herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Leipzig u. Heidelberg.
- Ann. ch. phys.** " *Annales de chimie et de physique*, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz. — Paris.
- Ann. min.** " *Annales des mines*, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
- Arch. néerland.** " *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*, publiées par la société hollandaise des sciences a Harlem et redigées par E. H. v. Baumhauer. — La Haye.
- Arch. Pharm.** " *Archiv der Pharmacie*, herausgegeben von H. Ludwig. — Halle a. S.
- Berl. Acad. Ber.** " *Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin*.
- Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch.** bedeutet: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*.
- Bull. soc. chim.** " *Bulletin de la société chimique de Paris*; comprenant le compte rendu des travaux de la société et l'analyse des mémoires de chimie pure et appliquée; par M. M. Ch. Barreswil, J. Bouis, Ch. Friedel, A. Girard, Fr. Leblanc, Schützenberger et A. Wurtz.
- Chem. Centr.** " *Chemisches Centralblatt*, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.
- Chem. News** " *Chemical News*, edited by W. Crookes. — London.
- Chem. Soc. J.** " *The Journal of the Chemical Society of London*. — London.
- Compt. rend.** " *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences*. — Paris.
- Dingl. pol. J.** " *Polytechnisches Journal*, herausgegeben von E. M. Dingler. — Augsburg.
- Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw.** bedeutet: *Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft*; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.
- Jahrb. geolog. Reichsanst.** bedeutet: *Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt*. — Wien.
- Jahrb. Min.** bedeutet: *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie*; von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. — Stuttgart.
- Instit.** " *L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles*. Dirigé par Arnoult. — Paris.
- J. pharm.** " *Journal de pharmacie et de chimie*, par Boullay, Bussy, F. Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Buignet, Gobley, L. Soubeiran, Regnault et Poggiale. — Paris.
- J. pr. Chem.** " *Journal für praktische Chemie*, herausgegeben von O. L. Erdmann u. G. Werther. — Leipzig.
- Laborat.** " *The Laboratory; a weekly record of scientific research*. — London.
- Lead. R. Soc. Proc.** bedeutet: *Proceedings of the Royal Society of London*.

- Medicin.-chem. Unters.** bedeutet : Medicinisch-chemische Untersuchungen. Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie in Tübingen; von F. Hoppe-Seyler. — Berlin.
- Monit. scientif.** bedeutet : Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.
- N. Arch. ph. nat.** „ Archives des sciences physiques et naturelles nouvelle période. — Genève.
- N. Jahrb. Pharm.** „ Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer; herausgegeben von F. Vorwerk. — Speyer.
- N. Petersb. Acad. Bull.** „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.
- N Rep. Pharm.** „ Neues Repertorium für Pharmacie; von L. A. Buchner. — München.
- Pharm. J. Trans.** „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.
- Phil. Mag.** „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane, Matthiesen and W. Francis. — London.
- Photograph. Arch.** „ Photographisches Archiv; herausgegeben von P. Liesegang. — Berlin.
- Pogg. Ann.** „ Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben von J. C. Poggendorff. — Berlin.
- Rep. Br. Assoc.** „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.
- Russ. Zeitschr. Pharm.** „ Pharmaceutische Zeitschrift für Rußland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von A. Casselmann.
- Scheik. Bidrag.** „ Scheikundige Bidragen uit het Laboratorium van het Athenaeum illustre te Amsterdam; uitgegeven door J. W. Gunning. — Amsterdam und Utrecht.
- Sill. Am. J.** bedeutet : The American Journal of Science and Arts, conducted by B. Silliman and J. D. Dana. — New-haven.
- Vierteljahrsschr. pr. Pharm.** bedeutet : Vierteljahrsschr. für practische Pharmacie; herausgegeben von Wittstein. — München.
- Wien. Acad. Ber.** bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.
- Wien. Ann.** „ Anzeiger der kaiserlichen Academie der Wissenschaften; mathematisch - naturwissenschaftliche Klasse. — Wien.
- Zeitschr. anal. Chem.** „ Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.
- Zeitsch. Chem.** „ Zeitschrift für Chemie; herausgegeben von Beilstein, Fittig und Hübner. — Göttingen.

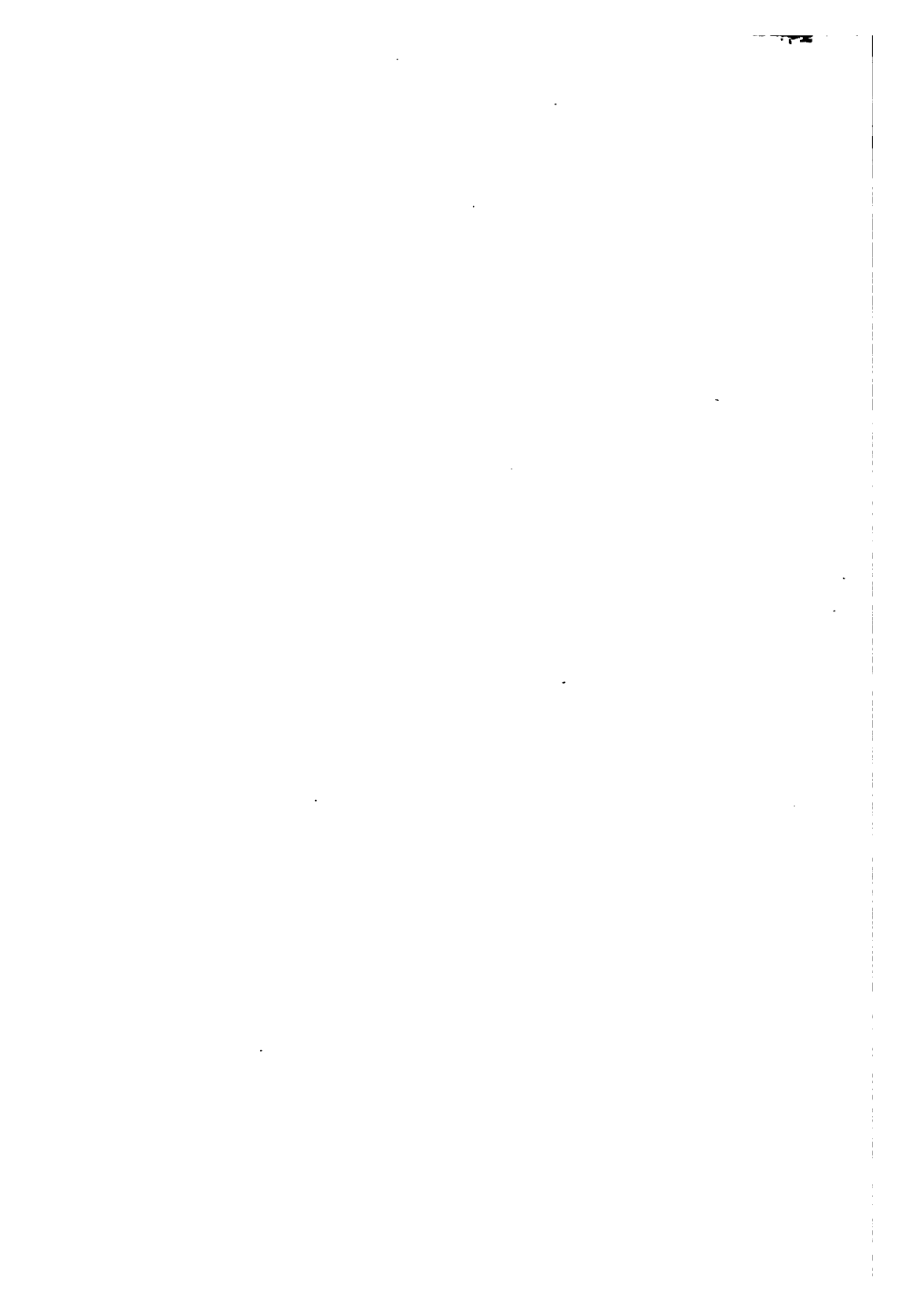


In diesem Jahresbericht sind im Allgemeinen die von den betreffenden Verfassern angewendeten chemischen Formeln beibehalten worden. Die Symbole der Elemente bedeuten daher theils *Aequivalente* (Mischungsgewichte), theils *Atomgewichte*. Bei denjenigen Elementen, bei welchen ein Unterschied zwischen beiden Gewichten besteht, drücken die durchstrichenen Buchstaben die Atomgewichte der Elemente, die nicht durchstrichenen die Mischungsgewichte derselben aus. Wir geben im Folgenden eine Zusammenstellung der Atomgewichte und der Mischungsgewichte der Elemente :

Aluminium	{ Al=13,7 Al=27,4	Iridium	{ Ir=99 Ir=198	Sauerstoff	{ O=8 O=16
Antimon	Sb=122	Kalium	K=39	Schwefel	{ S=16 S=32
Arsen	As=75	Kobalt	{ Co=29,5 Co=59	Selen	{ Se=89,5 Se=79
Baryum	{ Ba=68,5 Ba=137	Kohlenstoff	{ C=6 C=12	Silber	Ag=108
Beryllium	{ Be=4,7 <sup>1)</sup> Be=7,0 <sup>2)</sup>	Kupfer	{ Cu=31,7 Cu=63,4	Silicium	{ Si=14 <sup>3)</sup> Si=28
Blei	{ Pb=102,5 Pb=207	Lanthan	{ La=46 La=92	Stickstoff	N=14
Bor	B=11	Lithium	Li=7	Strontium	{ Sr=43,8 Sr=87,6
Brom	Br=80	Magnesium	{ Mg=12 Mg=24	Tantal	Ta=182
Cadmium	{ Cd=56 Cd=112	Mangan	{ Mn=27,5 Mn=55	Tellur	{ Te=64 Te=128
Calcium	{ Ca=28 Ca=56	Molybdän	{ Mo=48 Mo=96	Thallium	Tl=204
Cäsium	Cs=133	Natrium	Na=23	Thorium	{ Th=57,8 Th=115,6
Cerium	{ Ce=46 Ce=92	Nickel	{ Ni=29,5 Ni=58	Titan	{ Ti=25 Ti=50
Chlor	Cl=35,5	Niobium	Nb=94	Uran	U=60
Chrom	{ Cr=26 Cr=52	Osmium	{ Os=100 Os=200	Vanadium	V=51,3 <sup>4)</sup>
Didym	{ Di=47,5 Di=95	Palladium	{ Pd=58 Pd=106	Wasserstoff	H=1
Eisen	{ Fe=28 Fe=56	Phosphor	P=31	Wismuth	Bi=208
Erbium	{ Er=56,3 Er=112,6	Platin	{ Pt=99 Pt=198	Wolfram	{ W=92 W=184
Fluor	F=19	Quecksilber	{ Hg=100 Hg=200	Yttrium	{ Y=30,8 Y=61,6
Gold	Au=196	Rhodium	{ Rh=52 Rh=104	Zink	{ Zn=32,5 Zn=65
Indium	{ In=87,8 In=75,6	Rubidium	Rb=85,4	Zinn	{ Sn=59 Sn=118
Jod	J=127	Ruthenium	Ru=52	Zirkonium	{ Zr=44,8 Zr=89,6

<sup>1)</sup> Wenn Beryllerde = BeO. — <sup>2)</sup> Wenn Beryllerde = Be<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — <sup>3)</sup> Wenn Kieselsäure = SiO<sub>2</sub>. — <sup>4)</sup> Wenn Vanadinsäure = VO<sub>2</sub>.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.



# Allgemeine und physikalische Chemie.

D. Gernez (1) hat Untersuchungen angestellt über die Krystallisation hemiëdrischer Substanzen. Von dem rhombischen *ameisens. Strontian* (2) giebt es rechte und linke Krystalle, wie P a s t e u r schon 1851 erkannt habe, und die Lösungen der einen oder anderen dieser beiden Krystall-species haben keine Wirkung auf das polarisirte Licht, besitzen aber die merkwürdige Eigenschaft, daß jede beide Arten von Krystallisation giebt, und zwar bei einer und derselben Operation fast gleiche Mengen von jeder Krystall-species. Nachdem Gernez (3) schon früher gezeigt hatte, daß die meisten Salze im Zustande übersättigter Lösungen erhalten werden können, bereitete Er sich eine bei gewöhnlicher Temperatur sich leicht haltende, weniger concentrirte Lösung des *ameisens. Strontians*, indem Er eine in der Kälte gesättigste Lösung einige Minuten lang in einem Ballon sieden liefs und darauf den Hals des Ballons neigte, um das Hineinfallen von immer mehr oder weniger in Laboratorien verbreitetem krystallinischem Staub zu verhindern. Wurde nun mittels eines Metallstabes ein loses Stückchen von einem z. B. rechten Krystall hineingebracht, so erschie-

Krystallisation hemiëdrischer Substanzen.

(1) Compt. rend. LXVI, 853; Pogg. Ann. CXXXIV, 623; Instit. 1868, 156. — (2) Bezüglich der Krystallform des *ameisens. Strontians* siehe Pasteur, Jahresber. f. 1850, 393 und Heufser, Jahresber. f. 1851, 434. — (3) Jahresber. f. 1865, 75.



Krystallisation hemi-  
drischer Sub-  
stanzen.

nen bald Krystalle, die sich nach und nach vergrößerten und nach dem Abgießen der Mutterlauge einer nach dem anderen untersucht und alle als rechte erkannt wurden; bei mehr als 20 Operationen wurde kein einziger linker Krystall gefunden. In der durch Eindampfen der Mutterlauge erhaltenen übersättigten Lösung konnte auf dieselbe Weise die Ablagerung rechter Krystalle hervorgerufen und durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens alle gelöste Substanz in rechte Krystalle verwandelt werden; die übersättigte Lösung der letzteren setzte bei der Berührung mit einem losen Stückchen eines linken Krystalls nur linke Krystalle ab. Das eingeführte Krystallstückchen bedingt also die Richtung aller sich nach und nach auf einander ablagernden Molecule und man kann nach Belieben die eine oder die andere der beiden Krystallspecies erhalten (1). — Das kubische *chlors. Natron* (2) tritt vermöge des Daseins einer Hemiëdrie von beiden Graden in Gestalt unsymmetrischer Körper auf. Die ebenfalls optisch unwirksamen Lösungen liefern beim Abdampfen oder Erkalten Krystalle beiderlei Arten fast zu gleichen Gewichtstheilen, welche getrennt aufgelöst wiederum ein Gemenge von rechten und linken Krystallen geben. Da die hemiëdrischen Flächen bei dem *chlors. Natron* schwierig aufzufinden sind, so muß die Drehung der Polarisationssebene des Lichts durch die immer parallele Flächen darbietenden Krystalle als Unterscheidungsmerkmal dienen. Bei Anwendung übersättigter Lösungen von *chlors. Natron* konnte Gernex durch Berührung mit einem rechten Krystallstückchen durchaus nur rechte Krystalle erhalten und die Operation bis zur Krystallisation der ganzen Flüssigkeit treiben, und umgekehrt diese rechten Krystalle durch Berührung ihrer übersättigten

(1) Vgl. bezüglich einer ähnlichen von Gernex früher beobachteten Erscheinung Jahresber. f. 1866, 400. — (2) Bezüglich der Krystallform des *chlors. Natrons* siehe Rammelsberg, Jahresber. f. 1853, 332 und Marbach, Jahresber. f. 1854, 167.

Lösungen mit linken Krystallstückchen gänzlich in linke umwandeln. Es entsteht niemals ein einziger Krystall von einer anderen Art als von der des in die Lösung eingepflanzten. — Aus diesen Versuchen folgt, daß in den unwirksamen Lösungen der Körper, die eine nicht überdeckbare Hemiëdrie darbieten, die Erzeugung eines rechten Krystalls nicht nothwendig die Ablagerung eines linken Krystalls bedingt, und daß die Gegenwart eines auch noch so kleinen Stückchens eines Krystalls von einer der beiden Arten die Richtung bedingt, nach welcher die Molecule der gelösten Substanz sich im starren Zustand einstellen.

Krystallisation hemiëdrischer Substanzen.

Gaudin (1) stellt Betrachtungen und Berechnungen an über die Bildung der Krystalle des Orthoklas.

Krystallbildung beim Orthoklas.

A. Schrauf (2) hat die specifischen Volumen isomorpher Körper mit dem Volum der krystallographischen Grundgestalt, mit dem Krystallvolum verglichen. Letzteres wird annähernd in der Weise berechnet, daß man die isomorphe Grundgestalt als Ellipsoid mit den betreffenden Axen  $a, b, c$  annimmt, wodurch  $KrV = \frac{4}{3}\pi abc$  wird. Der constante Factor  $\frac{4}{3}\pi$  kann vernachlässigt werden, da es sich nur um relative Werthe handelt. Aus der Vergleichung isomorpher Körper, von welchen Schrauf mehrere in orthogonalen Systemen krystallisirende Reihen mit den in Betracht kommenden Zahlenwerthen für die einzelnen Glieder zusammengestellt hat, leitet derselbe folgende zwei Sätze ab, welche sich den von Schröder und Kopp aufgestellten Gesetzen anschließen: 1) Während die Differenzen der Winkel und specifischen Volumen von Stoff zu Stoff in isomorphen Reihen auch entgegengesetzte Vorzeichen haben können, bilden hingegen die Krystallvolumen und specifischen Volumen gleichmäÙig zu- oder abnehmende parallel laufende Reihen für krystallographisch und chemisch isomorphe Reihen. 2) Für bloÙ krystallographisch isomorphe

Beziehungen zwischen spec. Volum, Krystallgestalt und Härte.

(1) Compt. rend. LXVII, 1226; Instit. 1868, 412. — (2) Pogg. Ann. CXXXIV, 417.

Beziehungen  
zwischen  
spec. Volum,  
Krystall-  
gestalt  
und Härte.

Körper ohne chemische Verwandtschaft sind wohl die spec. und die Krystallvolumen nahe gleich, jedoch die gesetzmäßige Identität der Vorzeichen der Differenzen scheint hier zu fehlen. Schrauf benutzt diese Sätze zur Erklärung einiger Verhältnisse der Pseudomorphosen. Es scheint ihm nämlich die volumetrisch grössere Verbindung die der Umwandlung am meisten fähige zu sein, da der Eintritt eines kleineren Krystallmoleculs in einen bereits vorhandenen Krystall leichter erfolgen werde, als der entgegengesetzte Fall, weil im letzteren das eintretende Krystalltheilchen keinen für es genügenden Platz durch den Austritt eines solchen der früheren Verbindung erhalte. Schrauf erinnert in dieser Hinsicht an die Umwandlungen des kohlen. Kalks. Calcit, das volumetrisch grösste Glied seiner isomorphen Reihe, erleidet die meisten Veränderungen durch Mischung mit isomorphen Verbindungen; Arragonit hingegen, als das kleinste Glied seiner Reihe, erleidet wenig Modificationen, während sich aus dem volumetrisch grössten Glied dieser Reihe, aus Witherit, die Minerale Barytocalcit und Alstonit bilden, wofür zur Genüge das vorwiegende Vorkommen beider auf der Hauptlagerstätte des Witherits zu Alston Moor im Cumberland spreche. — Hinsichtlich der Härte, auf deren Beziehungen zum spec. Volum zuerst Kennigott (1) aufmerksam gemacht hat, legt Schrauf den Satz zu Grunde, daß die mittlere Härte jedenfalls direct proportional der Masse und verkehrt proportional dem Raume, welchen die Masse einnimmt, sein müsse, und stellt folgende, durch aufgeführte Beispiele bestätigte Gesetze auf: 1) Die Härte allotroper Körper nimmt mit deren Dichte zu. 2) Tesseral krystallisirende Substanzen von chemisch analoger Zusammensetzung haben eine Härte, deren Aenderung für die betreffende Reihe der Aenderung des spec. Volums entgegengesetzt ist. 3) Für Reihen chemisch und krystallo-

(1) Jahresber. f. 1852, 827.

graphisch isomorpher Substanz nimmt die Härte ab, wenn spec. Volum und Krystallvolum zunehmen, und bilden die Differenzen parallel laufende Reihen. Doch bemerkt Schrauf, daß die Härte sich als eine Function des Volums nur in beschränktem Sinne darstelle, da namentlich die Härte von Legirungen in den meisten Fällen diejenige der legirten Stoffe übertreffe. Schliesslich zeigt Schrauf an Beispielen, daß bei der Ableitung der specifischen Volumen der Verbindungen aus denjenigen der in ihnen vorkommenden Elemente auch das Verhältniß der Krystallvolumen der Grundstoffe zu jenem der Verbindung berücksichtigt werden müsse, indem sowohl das Volum des Grundstoffes als jenes der Verbindung eine Function des morphologischen Aufbaues aus den Atomen sei, und ferner der Einfluß des atomistischen Gefüges sich nur beim Vergleich von tesseralen Grundstoffen und Verbindungen eliminire.

Beziehungen  
zwischen  
spec. Volum,  
Krystall-  
gestalt  
und Härte.

Dumas (1) giebt in einer ausführlichen Abhandlung vorwiegend geschichtliche Bemerkungen über Affinität, in welchen Er auf den Begriff der chemischen Affinität Bezug habende Aeußerungen Newton's ganz besonders hervorhebt, Sich selbst für den engen Zusammenhang der als Modificationen der allgemeinen Attraction aufzufassenden Ursachen der drei Aggregationsformen, der Cohäsion, der Lösung und der chemischen Verbindung, erklärt und in dieser Hinsicht die große Tragweite des Studiums der Dissociationserscheinungen und der Wärmeverhältnisse bei chemischen Erscheinungen betont. — Im Anschluß hieran erklärt Chevreul (2) Seine Uebereinstimmung mit Dumas in den Hauptpunkten, die Er besonders bezeichnet, und geht später in einer weitläufigen Abhandlung (3) auf die verschiedenen Wirkungen der chemischen Anziehung näher ein.

Affinität.

(1) Compt. rend. LXVII, 597 bis 614; Ann. chim. phys. [4] XV, 70 bis 94; Instit. 1868, 321, 330, 387. — (2) Compt. rend. LXVII, 614 — (3) Compt. rend. LXVII, 640 bis 653.

Neue chemische Theorie.

B. C. Brodie (1) hat Seine früher (2) erwähnte neue chemische Theorie in einer umfassenden, in acht Abschnitte abgetheilten und geschichtliche und kritische Bemerkungen zu den üblichen chemischen Anschauungen enthaltenden, Abhandlung ausgeführt, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann.

Auf Rotation von Uratomen gegründete chemische Theorie.

E. Czynrniński hat eine Schrift veröffentlicht über „chemische Theorie auf der rotirenden Bewegung der Atome basirt“ (3), deren Inhalt der Hauptsache nach schon in einem früheren Bericht (4) angedeutet ist. Den Begriff der Atome bezeichnet Czynrniński mit folgenden Worten: Atome sind die allerletzten chemischen Theilchen aller Körper; untereinander gleich, sowohl der Qualität als der Quantität nach; immer thätig, deren Thätigkeit sich in gegenseitiger Anziehung und zugleich in der Rotation ihrer selbst kundgibt, und diese ihre Wirkungen sind complementär.

Constitution der Typen.

G. Hinrichs (5) hat die Gleichgewichtszustände der vier Typen der modernen Chemie in Betracht gezogen, mit besonderer Berücksichtigung des Wassertypus. Indem Derselbe die Beziehungen zwischen den Volumen sich verbindender gasförmiger Elemente zu den Volumen der entstehenden Verbindung in Gasform für ganz unabhängig von der Natur der sich verbindenden Elemente erklärt und nur einer einfachen mechanischen Ursache zuschreibt, giebt Er als geometrische Form (6) 1) für den Typus AB eine gerade Linie: 1 Volum A und 1 Vol. B geben 2 Vol. AB; 2) für den Typus AB<sub>2</sub> ein gleichseitiges oder nahezu gleichseitiges Dreieck: Die 2 B sind zu 1 Vol. condensirt, ihr Schwerpunkt wirkt wie 1 Atom, das sich mit A wie in dem ersten Typus verbindet; 3) für den Typus AB<sub>3</sub> eine dreiseitige Pyramide mit gleichseitiger oder nahezu gleichseitiger Ba-

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 367 bis 466. — (2) Jahresber. f. 1867, 29. — (3) Krakau 1868. — (4) Jahresber. f. 1863, 8. — (5) Contributions to molecular science or atomechanics, Nr. 1 und 2; Iowa-City, United States, 1868, S. 1 bis 15. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1867, 21.

sis : die 3B sind zu 1 Vol. condensirt; 4) für den Typus  $AB_4$  eine vierseitige Pyramide mit quadratischer oder nahezu quadratischer Basis, in welcher der Schwerpunkt der 4B wie ein neues Atom fungirt, das sich mit A wie in dem ersten Typus verbindet, so daß die 4B in der Verbindung 1 Vol., A das andere Volum ausmachen (1). Hinrichs versucht, durch Betrachtung der Krystallformen der Verbindungen nach dem Wassertypus  $AB_2$  die gegebene Structur des letzteren zu bewahrheiten, kommt aber zu der Erkenntniß, daß die genauere Bestimmung der Abweichungen von den gemäß Seinen Vorstellungen zu erwartenden Regelmäßigkeiten nur unter Zugrundelegung der zusammengesetzten Natur der Elemente möglich ist, deren Atome nach Seiner Atommechanik (2) sehr weit von der Kugelgestalt abweichen.

Constitution  
der Typen.

A. Dupré (3) hat Seine Untersuchungen über Molecularkräfte und Moleculararbeit, deren experimenteller Theil in Gemeinschaft mit P. Dupré ausgeführt wird, weiter (4) fortgesetzt, und insbesondere die Capillarerscheinungen, die Gesetze der Anziehung in sehr kleinen Entfernungen und die chemische Arbeit behandelt. Da die ausführlichen, in engem Zusammenhang stehenden Abhandlungen einerseits schon 1864 beginnen, ohne in diesen Berichten erwähnt zu werden, und andererseits noch nicht abgeschlossen sind, so wollen wir vorläufig nicht näher auf dieselben eingehen. Hervorgehoben sei nur das auch anderwärts (5) von A. Dupré als wahrscheinlich hingestellte Gesetz, daß die chemische Arbeit der Vereinigung zweier gleichen Atome unabhängig von ihrer Natur sei und daß die Arbeit der

Molecularan-  
ziehung und  
chemische Ar-  
beit.

(1) In dieser Constitution der vier Typen erblickt man keineswegs eine durchgreifende „mechanische Nothwendigkeit“, als welche sie Hinrichs ausgiebt, sondern mehr oder weniger willkürliche, mindestens mechanisch unfolgerichtige, Bilder von der Anordnung der Atome. A. N. — (2) Jahresber. f. 1867, 20. — (3) Ann. chim. phys. 1867, [4] XI, 194; 1868, [4] XIV, 64. — (4) Jahresber. f. 1866, 9. — (5) Compt. rend. LXVI, 141.

Verbindung zweier ungleichen Atome gleich sei der Arbeit der Vereinigung zweier gleichen Atome multiplicirt durch einen einfachen Factor, der häufig die Einheit sei.

Grenzen des  
flüssigen Zu-  
standes.

P. Kremers (1) bespricht die Aggregatzustände der Verbindungen zweiter Ordnung (2), indem Er auf die Regelmäßigkeiten hinweist, welche unter Zugrundelegung des von Ihm (3) beschriebenen Körpernetzes eine Vergleichung dieser Verbindungen bezüglich der Temperaturgrenzen des flüssigen Zustandes ergibt.

Gefrieren  
von Wasser  
und Wismuth.

A. Tribe (4) hat durch Beobachtung des Erstarrens verschiedener Körper, wie Wasser, Wismuth, Paraffin, Kaliumhydrat und -Chlorat, gefunden, daß bei allen Körpern, mit Ausnahme von Wasser, das Erstarren unten beginnt und nach oben fortschreitet. Hieraus ergibt sich, daß geschmolzenes Wismuth sich nicht vor dem Erstarren ausdehnt, wie es beim Wasser der Fall ist, sondern daß es sich bis zu seinem Erstarrungspunkt zusammenzieht und deshalb zu Boden sinkt.

Schmelzen  
und Erstarren  
der Fette.

Th. Wimmel (5) hat bei vielfachen Versuchen über Schmelzen und Erstarren der Fette die Beobachtung gemacht, daß einige Fette, wie Schweineschmalz, Rinds- und Hammelstalg, erst ganz durchsichtig bei einer Temperatur werden, die wenige oder mehrere Grade höher liegt, als diejenige, bei welcher sie völlig dünnflüssig geworden sind, während Japanwachs das entgegengesetzte Verhalten zeigt. Wimmel bestimmt daher die Schmelzpunkte von Fetten nach einem Verfahren von Bouis, wonach das verflüssigte Fett in enge, an beiden Seiten offene Glasröhrchen gebracht wird, welche nach dem Erstarren desselben unter

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 498. — (2) Bezüglich der Verbindungen erster Ordnung siehe Jahresber. f. 1865, 10; bezüglich der unzerlegten Stoffe, Jahresber. f. 1864, 76. — (3) Jahresber. f. 1863, 13. — (4) Chem. soc. J. VI, 71; Bull. soc. chim. [2] IX, 308; Zeitschr. Chem. 1868, 350. — (5) Pogg. Ann. CXXXIII, 121; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. VII, 267.

Wasser so lange erwärmt werden, bis das wieder flüssig gewordene Fett durch das in die untere enge Oeffnung des Röhrchens eindringende Wasser hinaufgedrückt wird. Die Röhrchen müssen recht dünnwandig, völlig cylindrisch ausgezogen und von glatter Innenfläche sein. Solche von  $\frac{1}{8}$  bis  $\frac{1}{6}$  " Durchmesser, welche durch Ansaugen auf etwa 1" mit dem geschmolzenen Fett gefüllt und nach dem Erstarren desselben 1 bis 2 Tage bei Seite gelegt waren, gaben bis auf  $\frac{1}{4}^{\circ}$  übereinstimmende Resultate. Der durch das langsame Aufsteigen einiger Fettarten hervorgerufene Fehler wird selten  $\frac{1}{2}^{\circ}$  erreichen. Alle eigentlichen Fette, d. h. Glyceride, erstarren unter Temperaturerhöhung bei einer Temperatur, welche mehr oder weniger weit unter dem Schmelzpunkt liegt, während bei anderen fettähnlichen Substanzen, welche keine Glyceride sind, wie z. B. beim Bienenwachs und dem Wallrath, das Erstarren gleich unter der Schmelztemperatur eintritt.

Schmelzen  
und Erstarren  
der Fette.

Jamin, Amoury und Descamps (1) haben zur Ermittlung der Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten eine Methode beschrieben, welche die durch die Zusammendrückung der Wände des Piezometers erfolgende Volumänderung durch den Versuch giebt, während dieselbe bei den früheren Untersuchungen (2) nach verwickelten und zweifelhaften Formeln berechnet worden sei, die sich auf die Elasticitätstheorie stützten. Ein gläsernes Piezometer besteht aus einem starken Behälter und aus einer sehr feinen calibrierten Röhre und wird nach der Füllung mit der zu untersuchenden ausgekochten Flüssigkeit in Verbindung mit einem Manometer gesetzt. Das durch jede Vermehrung des Druckes erfolgende Sinken des Flüssigkeitsniveaus giebt die scheinbare Zusammendrückbarkeit. Um zugleich die Volumvergrößerung des Gefäßes zu ermitteln, wird das

Zusammen-  
drückbarkeit  
von Flüssig-  
keiten.

(1) Compt. rend. LXVI, 1104. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 133, 135; f. 1850, 85; f. 1851, 79.



Zusammen-  
drückbarkeit  
von Flüssig-  
keiten.

Piezometer ganz in ein geschlossenes Gefäß versenkt, welches mit Wasser gefüllt ist und nach Aufsen eine graduirte, mit der Piezometerröhre möglichst übereinstimmende Röhre hat. Durch jede Vergrößerung des Piezometers wird das umgebende Wasser zurückgedrängt und steigt in der äußeren, zur Vermeidung von Druckänderungen horizontal umgebogenen Röhre um den zu messenden Betrag. Temperaturschwankungen werden durch Einsenken des Apparats in einen Wasserbehälter vermieden. Es wurden für je verschiedene Drucke die Aenderungen der beiden Niveau bei regelmäßigen Temperaturveränderungen beobachtet, aber ein Einfluss der letzteren auf die Aenderungen durch Druck nicht wahrgenommen. Die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeit und die Ausdehnung des Glasgefäßes wurden dem Druck proportional gefunden. Diese Methode wurde angewandt auf die am wenigsten zusammendrückbare Flüssigkeit. Die Zahlenwerthe sind geringer als diejenigen von Regnault (1) und nähern sich den von Grassi (2) berechneten nach den Formeln von Wertheim (3), die also gut sind.

Beziehungen  
zwischen Zu-  
sammen-  
setzung und  
Siedepunkt.

G. Hinrichs (4) stellt in Betreff des Siedepunktes als allgemeines Gesetz auf, daß derselbe von der Form der Atome abhängt: je symmetrischer das Atom sei, desto niedriger der Siedepunkt, und umgekehrt. Derselbe führt als Beispiele an zunächst die isomeren Verbindungen der Formel  $C_6H_{14}O$ , aus deren typischer Formel sich die mehr oder minder symmetrische Constitution erschließen läßt:

Name	typische Formel	Siedepunkt
Hexylalkohol	$C_6H_{13}\left\{ \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix} \right\}O$	150°
Methyl-Amyl-Aether	$C_6H_{11}\left\{ \begin{smallmatrix} H \\ CH_3 \end{smallmatrix} \right\}O$	92

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 134. — (2) Jahresber. f. 1850, 85.  
— (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 127. — (4) Contributions to molecular science or atomechanics, Nr. 1 u. 2; Iowa-City, United States, 1868, S. 24 bis 29.

Name	typische Formel	Siedepunkt	Bezeichnungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt.
Aethyl-Butyl-Aether	$\left. \begin{matrix} C_4H_9 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} O$	80°	
Propyläther	$\left. \begin{matrix} C_3H_7 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} O$	76 <sup>1)</sup>	

<sup>1)</sup> Dieser Siedepunkt ist durch Interpolation aus denjenigen der anderen einfachen Aether abgeleitet.

Ferner folgende Amine, von welchen die isomeren von bekanntem Siedepunkt in derselben horizontalen Reihe stehen :

Name	typische Formel	Siedepunkt	Name	typische Formel	Siedepunkt
Aethylamin	$\left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$	18°,7	Dimethylamin	$\left. \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix} \right\} N$	8°,5
Propylamin	$\left. \begin{matrix} C_3H_7 \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$	49,7	Trimethylamin <sup>1)</sup>	$\left. \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right\} N$	4-5
Butylamin	$\left. \begin{matrix} C_4H_9 \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$	69	Diäthylamin	$\left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix} \right\} N$	57,5
Hexylamin	$\left. \begin{matrix} C_6H_{13} \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$	126	Triäthylamin	$\left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} N$	91
Octylamin	$\left. \begin{matrix} C_8H_{17} \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$	170	Amyl-Aethyl- Methyl-Amin }	$\left. \begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \right\} N$	135

<sup>1)</sup> Der Siedepunkt des Trimethylamins hegt nach A. W. Hofmann bei 9°,2.

Die Ursache des besagten, durch die aufgeführten Beispiele bestätigten Gesetzes sei handgreiflich. Beim Sieden wird die Flüssigkeit in Dampf von der Spannung des auf der Flüssigkeit lastenden Druckes verwandelt. Dämpfe und Gase sind aber charakterisirt durch Atome oder Theilchen, welche sich in gleicher Weise nach allen Richtungen hin bewegen. Nach Hinrichs erfordert es aber ein größeres Moment, eine größere Kraft, und daher einen höheren Hitzegrad, einen mehr unsymmetrischen Körper sich gleich gut nach allen Richtungen bewegen zu lassen, als einen mehr symmetrischen.

G. Krebs (1) hat unter theilweiser Wiederholung der

Siede-  
versätze.

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 673.

Siede-  
versüge.

Versuche von Dufour (1) beobachtet, daß, wenn bei Wasser, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert wurde, durch Auskochen, Erkaltenlassen auf 75° und nachheriges vorsichtiges Auspumpen ein Siedeverzug eingetreten war, der nach völligem Auspumpen 30 bis 40° beträgt, das Kochen sicher und mit großer Heftigkeit beginnt durch momentanes Erhitzen und ferner durch derartiges Bewegen des Wassers, daß es an den Wänden des Siedegefäßes in die Höhe schwankt. In letzterem Falle scheint Ihm die Berührung des Wassers mit den Gasblasen in dem oberen Theil des Siedegefäßes die Ursache des plötzlichen Aufkochens zu sein, wie auch stets bei Wiederholung eines Versuchs von Dufour (2) durch Einführung gasiger Körper das Wasser zu heftigem Kochen gebracht wurde. Krebs ist der Ansicht, daß sich auf die beiden angeführten Ursachen manche Dampfkesselexplosionen zurückführen lassen.

Zusammen-  
hang zwi-  
schen dem  
Molecular-  
volum von  
Flüssigkei-  
ten, ihrer  
Cohäsion und  
Dampfdrücke.

J. J. Waterston (3) hat im Anschluß an Seine frühere (4) Abhandlung eine weitere veröffentlicht über gewisse thermomoleculare Beziehungen von Flüssigkeiten und ihrer gesättigten Dämpfe, in welcher Er unter Zugrundelegung der experimentellen Untersuchungen von Pierre und Regnault] den Zusammenhang betrachtet zwischen Molecularvolum, Cohäsion von Flüssigkeiten und Dichte ihrer gesättigten Dämpfe.

Ausdehnung  
und Zusam-  
mendrückung  
gesättigter  
Dämpfe.

F. Cazin (5) hat Versuche angestellt über theilweise Verflüssigung der gesättigten Dämpfe von Wasser, Aether, Chloroform und Benzin durch Volumänderung ohne Wärmezufuhr oder -Entziehung. Der gesättigte Dampf wurde untersucht in einem horizontalen kupfernen, durch parallele Spiegelglasplatten geschlossenen Cylinder, welcher durch ein Oelbad erwärmt wurde. Mit diesem horizontalen stand

(1) Jahresber. f. 1865, 81. — (2) Jahresber. f. 1864, 73. — (3) Phil. Mag. [4] XXXV, 81. — (4) Jahresber. f. 1864, 70. — (5) Compt. rend. LXVI, 1152.

ein in dasselbe Oelbad eintauchender verticaler Cylinder in Verbindung, welcher einen Kolben enthielt, vermittels dessen das Volum des Dampfes rasch vergrößert oder verringert wurde. Als Kennzeichen einer Verflüssigung diente die durch die Spiegelglasscheiben beobachtete Nebelbildung. Die Einführung des Dampfes geschah aus einem auf die Temperatur des Oelbades erhitzten Kessel, welcher durch Hähne mit den beiden Cylindern in Verbindung stand, so daß die zwei Endflächen des Kolbens gleichem Druck ausgesetzt wurden und derselbe also leicht beweglich war. Ein am Kessel angebrachtes Manometer gab den Druck an, der bis zu zehn Atmosphären gesteigert werden konnte. Gesättigter *Wasserdampf* trübte sich stets durch Ausdehnung und niemals durch Zusammendrückung; *Aetherdampf* verhielt sich umgekehrt: Beides hat schon Hirn beobachtet. *Chloroformdampf* gab durch Ausdehnung Nebel bis zu  $130^{\circ}$ , wo dieser sehr schwach und nicht leicht zu erhalten war; bei Zusammendrückung blieb der Dampf durchsichtig. Oberhalb  $136^{\circ}$  war die Zusammendrückung von sehr sichtbarem Nebel begleitet, der mit steigender Temperatur stärker und niemals bei Ausdehnung beobachtet wurde. Die Untersuchungen wurden von  $80^{\circ}$  bis  $150^{\circ}$ , mithin bis zu einem Druck von neun Atmosphären angestellt. *Benzindampf* verhielt sich wie Chloroform und zeigte Nebelbildung nur durch Ausdehnung bis  $115^{\circ}$ , und nur durch Zusammendrückung oberhalb  $130^{\circ}$ . Es ist somit experimentell erwiesen, daß für Chloroform und Benzin unterhalb einer bestimmten (Umkehrungs-) Temperatur die Ausdehnung des gesättigten Dampfes ohne Wärmezufuhr und ohne Wärmeentziehung von einer theilweisen Verflüssigung begleitet ist, während oberhalb derselben die Zusammendrückung eine Verflüssigung bedingt. Es bewahrheitet sich hierdurch eine Folgerung aus thermodynamischen Formeln, zu welcher verschiedene Forscher von verschiedenen Gesichtspunkten aus gelangt sind. Die nach empirischen Formeln von Regnault durch Cazin berechneten Um-

Ausdehnung  
und Zusammen-  
drückung  
gesättigter  
Dämpfe.

Ausdehnung  
und Zusam-  
mendrückung  
gesättigter  
Dämpfe.

kehrungstemperaturen sind : 520° für Wasser, — 113° für Aether, 123° für Chloroform, 100° für Benzin. Die erste Zahl ist von Rankine 1854 gefunden worden; später hat Dupré und hat Combes entsprechende Rechnungen für andere Flüssigkeiten ausgeführt, und die Verschiedenheit der Ergebnisse erklärt sich durch die Wahl der nicht scharf bestimmten Beobachtungswerthe. Um eine Vorstellung von dem Genauigkeitsgrad Seiner Versuche zu geben, hat Cazin nach den Formeln der Thermodynamik die Gewichtsmengen des unter den Versuchsumständen verflüssigten Chloroformdampfes berechnet

Anfangs- temperatur	Anfangs- volum	End- volum	Verflüssigter Dampf	Thermometrische Wirkung
100°	5,844 <sup>1</sup>	6,862 <sup>1</sup>	0,174 <sup>er</sup>	— 6,8°
110	"	"	0,128	— 7,8
120	"	"	0,070	— 7,6
130	6,862	5,844	0,518	+ 8,5
140	"	"	0,644	+ 9,0
150	"	"	0,815	+ 9,6

Theorie und Erfahrung zeigen hiernach befriedigende Uebereinstimmung.

Innere Arbeit  
bei der Aus-  
dehnung von  
Gasen.

A. Cazin (1) hat die Druckänderungen in einer plötzlich aus einem Behälter in einen anderen überströmenden Gasmasse beobachtet von der Herstellung der Druckgleichheit an bis zur Wiederherstellung der Anfangstemperatur des Gases, nach einer Methode, deren Principien Er in dem a. a. O. gegebenen Auszug Seiner Abhandlung darlegt. Sobald man die beiden Behälter untereinander in Verbindung setzt, stellt sich die Druckgleichheit in weniger als 0,1 Sec. her. Sofort wächst der Druck während mehrerer Secunden, anfangs sehr rasch, hierauf um so langsamer, je mehr sich das Gas von dem Mariotte'schen Gesetz entfernt, erreicht ein Maximum und nimmt endlich sehr langsam bis zur Wiederherstellung der Anfangstemperatur ab. Dieses Er-

(1) Compt. rend. LXVI, 483; Instit. 1868, 93.

gebniss erklärt sich leicht aus den Grundlehren der Thermodynamik. Mit beginnender Ungleichheit des Druckes geräth ein Theil des Gases in Wirbelbewegung; Temperaturerniedrigung findet in dem ausgedehnten, Temperaturerhöhung in dem zusammengedrückten Theil statt. Die lebendige Kraft des bewegten Theils wird nach und nach in Wärme umgewandelt, wodurch der Druck wächst. Wenn die Wände für Wärme undurchdringlich wären, würde sich das Gleichgewicht wiederherstellen, ohne daß äussere Arbeit dabei in's Spiel käme, da Wärme von der Umgebung weder aufgenommen, noch an sie abgegeben würde. Die Temperatur würde unter der Anfangstemperatur bleiben und der Unterschied um so gröfser sein, je mehr sich das Gas von dem Mariotte'schen Gesetz entfernt. Die Wände liefern aber dem abgekühlten Theil des Gases Wärme und entziehen solche dem erwärmten Theil, ohne daß diese beiden Wirkungen sich vollständig ausgleichen, sondern es empfängt die Gesamtgasmasse etwas Wärme von außen, in Folge dessen nach vollendeter Mischung die Temperatur um Weniges die Anfangstemperatur überschritten hat und zu ihr nur ziemlich langsam zurückkehrt. Diese Beobachtungen ergänzen den berühmten Versuch, durch welchen Joule die schließliche Wärmewirkung zu bestimmen suchte, welche die Ausdehnung eines Gases ohne innere Arbeit begleitet.

Innere Arbeit  
bei der Aus-  
dehnung von  
Gasen.

J. Clerk Maxwell (1) hat eine umfassende Arbeit über die dynamische Theorie der Gase veröffentlicht. Die mathematischen Entwicklungen erstrecken sich u. A. auf: die gegenseitige Einwirkung zweier Molecule, und zweier Systeme sich bewogender Molecule; die endliche Vertheilung der Geschwindigkeit unter den Moleculen zweier nach irgend einem Kräftegesetz auf einander einwirkender Systeme; die Aenderung der Geschwindigkeitsfunctionen in

Dynamische  
Theorie der  
Gase.

(1) Phil. Mag. [4] XXXV, 129 bis 145 und 185 bis 217.

Dynamische  
Theorie der  
Gase.

Folge der Zusammenstöße der Molecule; die Wirkung äußerer Kräfte auf ein System sich bewegendes Molecule; den Gesamtbetrag der Aenderung der verschiedenen Geschwindigkeitsfunctionen der Molecule des ersten Systems, welche entspringen aus den Zusammenstößen mit Moleculen beider Systeme; die Theorie eines aus sich bewegendes Moleculen zusammengesetzten Mediums; Durchgänge durch einen ebenen Querschnitt; Energie des Mediums; Wärmeleitung; Continuitätsgleichung; Bewegungsgleichung; Gleichgewichtsbedingungen einer Gasmischung; Diffusion der Gase; Temperaturgleichgewicht zwischen zwei Gasen; das Gesetz äquivalenter Volume (1); Abkühlung durch Ausdehnung; specifische Wärme; Wärmewirkungen der Diffusion; innere Reibung.

Capillaritäts-  
constanten  
fester und  
geschmolze-  
ner Körper.

G. Quincke (2) wurde durch die Beobachtung, daß geschmolzene Substanzen, wie Kitt oder Glas, die in weichem Zustande eine Gleichgewichtsfläche haben bilden können, eine unverhältnißmäßig große Festigkeit zeigen, auf das Princip geführt, daß die Erscheinungen der Capillarität nicht bloß bei Flüssigkeiten, sondern auch bei festen Körpern auftreten müssen, insofern diese nicht absolut starr sind und eine Verschiebung der kleinsten Theilchen zulassen. Er sucht eine Reihe von Erscheinungen zu erklären durch die Annahme einer Spannung in der Oberfläche fester Körper, mag diese eine freie Oberfläche sein, d. h. an Luft grenzen, oder mag sie die gemeinschaftliche Grenzfläche eines anderen festen oder flüssigen Körpers sein. Ist die freie Oberfläche eines festen Körpers dieselbe, wie die einer Flüssigkeit, auf welche dieselben äußeren Kräfte wirken, so kommt der freien Oberfläche desselben

(1) Welches besagt, daß bei gleichem Druck und bei gleicher Temperatur die Dichtigkeiten verschiedener Gase sich verhalten wie ihre Moleculargewichte. — (2) Pogg. Ann. CXXXIV, 356, CXXXV, 621; Berl. Acad. Ber. 1868, Febr., S. 132 u. Mai; N. Arch. ph. nat. XXXII, 228.

eine bestimmte Festigkeit zu, gemessen durch den auf die Längeneinheit der Oberfläche ausgeübten Zug. Die Festigkeit runder Metalldrähte muß sich daher durch zwei Glieder ausdrücken lassen, deren erstes proportional dem Querschnitt und deren zweites proportional der Peripherie des Drahtes ist. Zu diesem Gesetz für die Festigkeit  $F$  der Metalldrähte ist durch zahlreiche Versuche rein empirisch auch Karmarsch (1) gekommen, welcher  $F = aD^2 + bD$  setzt, wo  $D$  den Durchmesser des Drahtes und  $a$  und  $b$  Constante bedeuten. Die Gültigkeit dieses Ausdruckes ist nachgewiesen bei Drähten aus den verschiedensten Bezugsquellen von Gold, Stahl, Eisen, Neusilber, Silber, Messing, Kupfer, Platin und Zink, sowohl in ausgeglühtem wie in nicht geglühtem Zustande. Quincke giebt vorstehendem Ausdruck die Gestalt  $f = \alpha \cdot 2\pi r + \beta \cdot \pi r^2$ , wo  $f$  in Grammen die Festigkeit für Drähte vom Halbmesser  $r$  in Millimetern bezeichnet, und leitet aus den Werthen von Karmarsch für einige feste Metalle von gewöhnlicher Temperatur (15°) die Capillaritätsconstante  $\alpha$  ab, welche den auf 1<sup>mm</sup> der Oberfläche (Peripherie) ausgeübten Zug in Grammen mißt, während man die gewöhnlichen Capillaritätsconstanten von Flüssigkeiten in Milligrammen anzugeben pflegt.

Capillaritäts-  
constanten  
fester und  
geschmolze-  
ner Körper.

Capillaritätsconstante  $\alpha$  der festen Metalle.

	hart gezogen	ausgeglüht
Eisen . . . . .	5731 <sup>r</sup>	1592 <sup>r</sup>
Platin . . . . .	3025	2388
Kupfer . . . . .	2388	0
Silber . . . . .	2388	478
Gold . . . . .	1592	478
Zink . . . . .	557	—
<hr/>		
Stahl . . . . .	6685	955
Neusilber . . . . .	6685	1114
Silber (12löth.) . . .	5253	2547
Gold (14kar.) . . .	3661	2228
Messing (Draht) . . .	2547	1751
„ (Saiten) . . .	1751	637

(1) Vgl. bezüglich der Literatur Jahresber. f. 1859, 119.



Da sich die Flüssigkeitsschicht in der Nähe der freien Oberfläche wie eine gespannte Membran verhält, so wird die Oberfläche äusseren Eindrücken einen um so gröfseren Widerstand entgegenzusetzen, je gröfser die Capillaritätsconstante  $\alpha$  ist. Die Metalle müssen sich also nach dem Werth von  $\alpha$  in derselben Reihe ordnen, wie wenn man sie nach ihrer Härte folgen läfst, wie die Versuche von Karmarsch oder Calvert und Johnson (1) mit hinlänglicher Genauigkeit zeigen. Auch Karmarsch hat schon hervorgehoben, dafs die Reihenfolge der ausgeglühten Metalle, mag man sie nach ihrer Härte oder ihrer Festigkeit ordnen, dieselbe ist.

Capillaritäts-  
constanten  
geschmolze-  
ner Körper.

Quincke hat auch Versuche zur Bestimmung der Capillaritätsconstanten geschmolzener Körper, besonders der Metalle angestellt. Die edlen Metalle wurden in Form verticaler Drähte, Glas als Glasfäden, in einer Flamme von möglichst niedriger Temperatur geschmolzen, bis der darin hängende Tropfen abfiel. Vernachlässigt man die geringe Menge der an dem dünnen Draht zurückbleibenden geschmolzenen Metallmasse, so ist das Gewicht  $P$  des abfallenden Tropfens das gröfste Gewicht, welches die geschmolzene verticale Metallmasse zu tragen vermag, oder  $P = \alpha \cdot 2r\pi$ , wo  $2r$  der Durchmesser des Drahtes in Millimetern,  $\alpha$  die Capillaritätsconstante des betreffenden geschmolzenen Metalls. Die durch vorstehende Gleichung ausgedrückte Beziehung wird bestätigt durch Messungen an einer Reihe von Platindrähten.

Durchmesser des Platindrähtes	Gewicht der Tropfen	Capillaritäts- constante
$2r$	$P$	$\alpha$
0,5675 <sup>mm</sup>	0,2912 <sup>gr</sup>	163 <sup>mgr</sup>
0,3689	0,2055	177,4
0,1921	0,0996	165,1
0,0993	0,0530	169,8
0,0767	0,0410	169,9
		Mittel 169,04

(1) Vgl. bezüglich der Literatur Jahresber. f. 1859, 119.

Unedle Metalle und andere Körper, wie Zinn, Zink, Selen, wurden in Glasröhren geschmolzen, deren unterer Theil trichterförmig in ein dünnes verticales Rohr endete. Bestimmungen, wo der Tropfen theilweise an der inneren, theilweise an der äußeren Peripherie der Glasröhre sich gebildet hatte, oder wo die äußere Glaswand vom Tropfen benetzt war, wurden verworfen. Bei denjenigen Körpern, welche, wie Phosphor, Cadmium, Blei, Antimon, Wismuth, sich leicht oxydiren, wurden die Tropfen durch näher beschriebene Vorrichtungen in einer Atmosphäre von reiner Kohlensäure entstehen gelassen. Einige mit Zink gleicherweise angestellte Versuchsreihen zeigen, daß die Capillarconstante von der Natur des umgebenden Gases wenig oder gar nicht abhängt. Natrium und Kalium fielen statt in Wasser in Steinöl und war die Kohlensäure vollständig getrocknet, doch sind die Zahlen für Kalium unsicher. Bei einer Reihe von Salzen wurden Perlen derselben an einem horizontalen Platindraht von gemessenem Durchmesser geschmolzen, mit einem anderen dünnen Platindraht wurde nach Bedürfnis Salz zugefügt oder fortgenommen und so durch Probiren die Salzmenge gefunden, die von dem unteren Ende des vertical gestellten Drahtes gerade noch getragen wurde, oder gerade abfiel. Ein horizontaler Draht trägt wegen der größeren Berührungslinie einen größeren Tropfen als ein verticaler Draht unter denselben Umständen. Die abgefallenen Salzperlen wurden auf einem Platinblech aufgefangen und gewogen (hygroscopische Salze zwischen Uhrgläsern). Die für Wasser, Quecksilber und für Brom beim Schmelzpunkt aufgeführten Zahlen sind die nach der genaueren Methode der Steighöhen bestimmten; doch hat Quincke auch mit diesen Körpern nach der Tropfenmethode ausgeführte vergleichende Versuche näher beschrieben. Die Capillarconstante für Schwefel ist nach den Versuchen von Frankenheim (1), diejenige für

Capillaritäts-  
constanten  
geschmolze-  
ner Körper.

(1) Vgl. Jaresber. f. 1847 u. 1848, 4.

Capillaritäts-  
constanten  
geschmolze-  
ner Körper.

Wachs nach Versuchen von Wertheim(1) berechnet. In der folgenden Tabelle sind die verschiedenen Mittelwerthe der Capillarconstanten  $\alpha$  zusammengestellt und die Substanzen nach der Gröfse derselben geordnet. Außerdem sind noch die Werthe von  $a^2 = \frac{2\alpha}{\sigma}$  und von  $a$  aufgeführt, wo  $\sigma$  das specifische Gewicht der betreffenden Flüssigkeit bezeichnet. Das ebenfalls verzeichnete spec. Gewicht  $\sigma_0$  für die Temperatur 0° der betreffenden Substanzen hat Quincke bestimmt, mit Ausnahme derjenigen, die mit einem \* bezeichnet sind, und daraus das spec. Gewicht  $\sigma$  für den Schmelzpunkt berechnet. Wegen der Unkenntniß des Ausdehnungscoefficienten, des Schmelzpunktes und der Ausdehnung oder der Contraction beim Schmelzen selbst sind die angeführten Werthe von  $\sigma$  mehr oder weniger unsicher.

Capillaritätsconstanten geschmolzener Körper :

Substanz	Schmelzpunkt	$\sigma_0$	$\sigma$	$\alpha$	$a^2$	$a$
				mgr	$\square$ mm	mm
Platin . . . . .	(2000) <sup>o</sup>	20,033	18,915	169,04	17,86	4,227
Palladium . . . . .	(1950)	11,4 *	10,8	(136,4)	25,26	5,026
Gold . . . . .	1200	18,002	17,099	100,22	11,71	3,423
Zink (in CO <sub>2</sub> ) . . . . .	360	7,119	6,900	87,68	25,42	5,042
Zink (in Luft) . . . . .	360	7,119	6,900	82,79	24	4,899
Cadmium (in CO <sub>2</sub> ) . . . . .	320	8,627	8,394	70,65	16,84	4,103
Zinn . . . . .	230	7,267	7,144	59,85	16,75	4,094
Quecksilber . . . . .	— 40	13,596	—	58,79	8,646	2,941
Blei (in CO <sub>2</sub> ) . . . . .	330	11,266	10,952	45,66	8,339	2,887
Silber . . . . .	1000	10,621	10,002	42,75	8,549	2,923
Wismuth (in CO <sub>2</sub> ) . . . . .	265	9,819	9,709	38,93	8,019	2,831
Kalium (in CO <sub>2</sub> ) . . . . .	58	0,865*	—	(37,09)	85,74	8,768
Natrium (in CO <sub>2</sub> ) . . . . .	90	0,972	—	25,75	52,97	7,278
Antimon (in CO <sub>2</sub> ) . . . . .	432	6,620	6,528	24,92	7,635	2,764
Borax . . . . .	(1000)	2,6 *	2,5	21,60	17,28	4,254
Kohlens. Natron . . . . .	(1000)	2,509*	2,45	20,96	17,11	4,136

(1) Vgl. hinsichtlich der Literatur Jahresber. für Physik von Fr. Zamminer f. 1857, 5.

Capillaritätsconstanten geschmolzener Körper :

Capillaritäts-  
constanten  
geschmolze-  
ner Körper.

Substanz	Schmelz- punkt	$\sigma_0$	$\sigma$	$\alpha$			$a^2$	$a$
				mgr	mm	mm		
Phosphorsalz . . . . .	—	2,502	2,45	20,57	16,79	4,098		
Chlorsilber . . . . .	—	5,55 *	5,5	19,01	6,911	2,629		
Glas . . . . .	(1100)	2,452	2,380	18,09	15,21	3,899		
Kohlens. Kali . . . . .	1200	2,300	2,2	16,33	14,82	3,846		
Chlorcalcium . . . . .	—	2,219	2,15	15,31	14,24	3,774		
Chlorlithium . . . . .	—	1,998*	—	12,07	12,10	3,478		
Chlornatrium . . . . .	—	2,092	2,04	11,63	11,40	3,377		
Borsäure . . . . .	(1300)	1,83 *	1,75	10,69	12,22	3,495		
Salpeters. Kali . . . . .	339	2,059	2,04	9,954	9,759	3,124		
Chlorkalium . . . . .	—	1,932	1,870	9,516	10,18	3,19		
Wasser . . . . .	0	1	—	8,79	17,58	4,193		
Selen . . . . .	217	4,3 *	4,2	7,180	3,419	1,849		
Brom . . . . .	— 21	3,187	3,25	6,328	3,895	1,973		
Schwefel . . . . .	111	2,033	1,966	4,207	4,280	2,068		
Phosphor (in CO <sub>2</sub> ) . . . . .	43	1,986*	1,833	4,194	4,575	2,140		
Wachs . . . . .	68	0,963	—	3,40	7,061	2,657		

Aus der vorstehenden Tabelle folgt als merkwürdigstes Resultat, daß sich die Werthe der Constanten  $a^2$  für die Metalle und zum Theil auch für die übrigen Substanzen in Gruppen von nahezu gleicher GröÙe ordnen, die durch ganze Vielfache der Zahl 4,3 bestimmt sind. Tropfen also verschiedene Substanzen in geschmolzenem Zustande bei einer Temperatur, die wenig höher als ihr Schmelzpunkt liegt, aus Röhren von demselben Durchmesser, so verhalten sich die Volume der Tropfen wie die Zahlen 1, 2, 3 u. s. w. — Ein Zusammenhang der Capillaritätsconstanten mit anderen physikalischen oder chemischen Eigenschaften, welchen man wohl vermuthet hat (vgl. Dupré, Ann. chim. phys. [4] IX, 330 ff.), wie z. B. mit dem Aequivalent, ist aus diesen Beobachtungen nicht zu entnehmen.

Durch besondere Versuche hat sich Quincke überzeugt, daß die durch die Erfahrung für Wasser und andere Flüssigkeiten nachgewiesene Zunahme (1) der Capillaritäts-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1; f. 1856, 3 und diesen Bericht S. 24.

constanten mit sinkender Temperatur auch beim Quecksilber stattfindet, im Widerspruch mit der Angabe von Frankenheim (1).

Capillarität  
von Salzlös-  
ungen bei  
verschiedenen  
Concen-  
tration.

Buliginsky (2) hat Untersuchungen über die Capillarität einiger Salzlösungen bei verschiedenen Concentrationen unter besonderen Vorsichtsmafsregeln ausgeführt. Es wurden sechs verschiedene Capillarröhren benutzt, drei dickwandige und drei dünnwandige von einer angeblich anderen Glassorte. Der nach der Idee von Magnus eingerichtete Apparat bestand aus einem hölzernen Gestell, auf dem eine starke Glasplatte horizontal angebracht war. In drei Oeffnungen dieser konnten drei Capillarröhren senkrecht befestigt werden, durch eine vierte ging eine, nach unten in eine Elfenbeinspitze endende und oberhalb der Glasplatte mit einer Marke versehene, Schraube, welche bis zur Berührung mit der Flüssigkeitsoberfläche hinabgesenkt wurde. Die zu untersuchende Flüssigkeit war in einem unter der Glasplatte befindlichen Glasgefäfs mit abgeschliffenen Rändern enthalten, welches durch flache Keile bis zur Berührung mit der Glasplatte gehoben wurde, um Verdunstung zu vermeiden und vor Staub zu schützen. Der Stand der Flüssigkeit in den Röhren wurde vermittelt eines Kathetometers abgelesen, die vorwiegend einflußreichen Lufttemperaturen durch ein zwischen den Röhren aufgestelltes Thermometer bestimmt und das Mittel derselben (die während der Beobachtungszeit um höchstens 0,8° C. schwankten) als Temperatur der Flüssigkeit angenommen. Die Capillarröhren wurden von einem Beobachtungstage bis zum anderen in einem geschlossenen, mit verdünnter Salpetersäure gefüllten Gefäße aufbewahrt; vor dem Einlegen in dasselbe wurde die Salpetersäure in jede Röhre aufgesaugt, um sicher zu sein, dafs diese ganz benetzt werde.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 12. — (2) Pogg. Ann. CXXXIV, 440.

Vor jeder Beobachtung wurden die Röhren in ein Gefäß mit destillirtem Wasser gebracht und letzteres so lange mit dem Munde aufgesaugt, bis es aufhörte sauer zu schmecken; hierauf wurden die Röhren getrocknet, indem durch dieselben die Luft mit dem Munde so lange hindurchgezogen wurde, bis die innere Fläche überall eben und glänzend erschien. Um die schwierigen Bestimmungen des Durchmessers der Röhren zu umgehen und unabhängig zu werden von kleinen Verschiedenheiten in der Weite der Röhren, sowie von den Abweichungen des Querschnittes von der Kreisgestalt, wurden die Röhren so tief eingesenkt, daß der Meniskus sich stets an derselben, auf jeder Röhre ein für allemal bezeichneten Stelle befand. Die auf diese Weise für verschiedene Flüssigkeiten in derselben Röhre erhaltenen Höhen wurden auf diejenige des Wassers als Einheit bezogen.

Capillarität  
von Salslö-  
sungen bei  
verschiedener  
Concen-  
tration.

Die umfassendsten Beobachtungen wurden mit Wasser und mit vier verschiedenen Lösungen von Kalisalpeter in Wasser angestellt.

Beschaffenheit der angewandten Lösungen :

	Kalisalpeter in 100 Gewichtstheilen der Lösung	Dichtigkeit bei 15° bezogen auf Wasser von 4°
Destillirtes Wasser . . .	—	0,99918 *)
Lösung I . . . . .	4,680	1,0270
Lösung II . . . . .	7,572	1,0465
Lösung III . . . . .	10,405	1,0657
Lösung IV . . . . .	13,218	1,0862

\*) Diese Dichtigkeit ist nach der von H. Kopp (vgl. Jahresber. f. 1847/48, 66) angegebenen Formel berechnet.

Um Behufs Zurückführung sämtlicher Beobachtungen auf eine und dieselbe Temperatur, nämlich auf 15°, den Einfluß von Temperaturverschiedenheiten auf die Capillarihöhen zu bestimmen, wurde während einiger Zeit das Beobachtungszimmer auf der Temperatur von 9 bis 12° gehalten, das anderemal auf der von 15 bis 18°, das drittemal auf der von 22,5 bis 24,5°; die entsprechenden Beob-

Capillarität  
von Salzlö-  
sungen bei  
verschiedener  
Concen-  
tration.

achtungen sind mit Gruppe I, Gruppe II, Gruppe III bezeichnet. Aus den angestellten Beobachtungen der Gruppen I und III ergeben sich für jede einzelne Flüssigkeit in den sechs Röhren folgende relativen Höhen, diejenige bei der niederen Temperatur stets = 100 gesetzt :

	Destillirtes Wasser	Lösung I	Lösung II	Lösung III	Lösung IV
Höhe { bei 12,2°=100		10,3°=100	11,4°=100	13,3°=100	11,3°=100
bei 23,7°		24,1°	23,8°	23,0°	22,7°
Höhe {	97,65	97,00	97,72	98,16	98,31
	97,58	97,55	97,78	98,14	98,54
	97,77	97,69	97,91	98,35	98,56
	97,91	97,50	97,89	98,52	98,35
	97,86	97,40	97,87	98,42	98,45
	97,57	97,53	97,87	98,44	98,55
Mittlere Höhe .	97,72	97,44	97,84	98,34	98,46
Temperaturunter- schied . . .	11,5°	13,8°	12,4°	9,7°	11,4°
Höhenunterschied für 1° . . .	0,198	0,185	0,174	0,171	0,135

Reducirt man hiernach die einzelnen Werthe der drei Beobachtungsgruppen auf 15° und berechnet man die Verhältniszahlen für die Capillarrhöhe des Wassers = 100 einerseits, multiplicirt man ferner andererseits, um die Capillaritätsconstanten zu erhalten, die sonach sich ergebenden Mittelwerthe mit den entsprechenden, in der ersten Tabelle aufgeführten Dichtigkeiten und reducirt diese Producte ebenfalls auf Wasser = 100, so hat man folgende Verhältniszahlen :

	Capillarrhöhen bei 15°				Capillari- tätscon- stanten bei 15°
	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	Mittel	
Destillirtes Wasser	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Lösung I . . .	98,07	97,89	98,06	98,00	100,73
Lösung II . . .	96,73	96,62	96,73	96,69	101,27
Lösung III . . .	95,41	95,14	95,43	95,33	101,68
Lösung IV . . .	93,97	93,97	93,99	93,98	102,17

Bezeichnet  $G$  die Capillaritätsconstante für die Lösung,  $A$  diejenige für destillirtes Wasser,  $q$  die Gewichtsmenge des Salzes in 1 Grm. Lösung,  $p$  diejenige des Wassers in 1 Grm. Lösung,  $k$  eine aus den Beobachtungen zu bestimmende Constante, so scheint die Formel

$$G = A (p + qk)$$

ziemlich befriedigend den Zusammenhang zwischen den beobachteten Capillaritätsconstanten auszudrücken. Setzt man nämlich die Constante  $k = 1,1628$ , so erhält man

berechnet :	100,00	100,75	101,23	101,69	103,15
beobachtet :	100,00	100,73	101,27	101,68	102,17.

Die Untersuchung wässriger Salmiaklösungen von vier verschiedenen Concentrationen, bei deren Ausführung die Beobachtungstemperaturen zwischen  $15,9^{\circ}$  und  $16,6^{\circ}$  schwankten, ergab folgende, in gleicher Weise aus den Beobachtungswerthen abgeleitete Resultate :

	Chloranionum in 100 Gewichtstheilen der Lösung	Dichtigkeit bei $15^{\circ}$ bezogen auf Wasser von $4^{\circ}$	Verhältnisse der Capillarrhöhen in 6 Röhren							Mittlere Capillarrhöhe	Mitteltemperatur	Capillaritätsconstanten
Dest. Wasser	0	0,99918	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	16,0	100,00
Lösung I	5,247	1,0156	100,28	100,22	100,49	100,43	100,40	100,66	100,41	100,41	16,3	102,06
Lösung II	13,645	1,0406	100,83	100,92	100,99	101,15	100,76	101,16	100,97	100,97	16,2	105,16
Lösung III	20,449	1,0587	101,67	101,63	101,73	101,97	102,02	102,12	101,86	101,86	16,6	107,93
Lösung IV	25,342	1,0721	102,52	102,34	102,64	102,69	102,61	102,60	102,57	102,57	16,0	110,06

Auffallenderweise sind die Höhen der Salmiaklösungen gröfser als beim Wasser, während vergleichende Versuche mit Lösungen von Zucker, Chlornatrium, Jodammonium, Chlorkalium, Chlorcalcium, Chlormagnesium und Ammoniak durchgehends kleinere Höhen als für Wasser ergaben.

Berechnet man die Capillaritätsconstanten vorstehender Salmiaklösungen nach der Formel  $G = A (p + qk)$ , indem man  $k = 1,3895$  setzt, so erhält man

berechnet :	100,00	102,04	105,31	107,96	109,83
beobachtet :	100,00	102,06	105,16	107,93	110,06.

Capillarität von Salmiaklösungen bei verschiedener Concentration.



Bei der weniger vollkommenen Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werthen ist zu bedenken, daß eine Correction wegen der Temperatur hier unterblieben ist.

Beziehungen  
zwischen Zu-  
sammen-  
setzung und  
spec. Gewicht  
bei Flüssig-  
keiten.

G. Hinrichs (1) stellt als neu und allgemein das Gesetz auf, daß Verbindungen von  $n$  Kohlenstoffatomen, wenn diese je mit 1 paar Wasserstoffatomen verbunden sind und in ein Wasseratom endigen, das Atomvolum  $v_n = 1 + n$  besitzen, wenn man das Atomvolum des Wassers als Einheit nimmt. Aus der Beobachtung leitet sich, wenn  $a$  das Atom-,  $s$  das spec. Gewicht eines Körpers ist, das auf dieselbe Einheit bezogene Atomvolum  $v$  ab nach der Formel  $v = \frac{a}{18 \cdot s}$ . In folgender Zusammenstellung bezeichnet  $\alpha$  die Abweichung des beobachteten Atomvolums  $v$  in Procenten von  $v_n$  und  $T$  die Siedetemperatur :

Alkohole	$n$	$s$	$v$	$v_n$	$d$	$T$
Methylalkohol . .	1	0,81	2,18	2,00	+9	66°
Aethylalkohol . .	2	0,79	3,12	3,00	+4	78,4
Butylalkohol . .	4	0,89	5,10	5,00	+2	109
Amylalkohol . .	5	0,825	5,94	6,00	-1	132
Octylalkohol . .	8	0,823	8,73	9,00	-3	180

Da die Atomvolumen flüssiger Körper nur streng vergleichbar bei den Siedepunkten sind und  $s$  für ungefähr gleiche Temperatur gilt, welche bei niederen Gliedern näher den Siedepunkten liegt, so ist die Bestimmung von  $v$  im Vergleich zu den höheren Gliedern für die niederen Glieder zu hoch, in Uebereinstimmung mit der Columnne  $d$ . Für je 85° unterhalb des Siedepunktes würden sich nach Hinrichs für die aufgeführten Flüssigkeiten genau die theoretischen Werthe 2, 3, 5, 6, 9 ergeben. — Da von den

(1) Contributions to molecular science or atomechanics, Nr. 1 u. 2; Iowa - City, United States, 1868, S. 15 bis 24.

Alkoholen sich unter Ersetzung der letzten  $H_2$  durch O die Säuren ableiten, so muß nach Hinrichs für jede dieser das Atomvolum das nämliche wie für den entsprechenden Alkohol sein.

Beziehungen  
zwischen Zu-  
sammen-  
setzung und  
spec. Gewicht  
bei Flüssig-  
keiten.

Säuren	n	s	v	$v_n$	d	T
Ameisensäure . .	1	1,235	2,07	2,00	+3	100°
Essigsäure . . .	2	1,063	3,12	3,00	+4	118
Propionsäure . .	3	0,991	4,12	4,00	+3	140
Buttersäure . . .	4	0,974	5,015	5,00	+0,3	162
Valeriansäure . .	5	0,938	6,080	6,00	+0,5	174
Capronsäure . . .	6	0,931	6,916	7,00	-1,3	199
Laurinsäure . . .	12	0,888	12,604	13,00	-3,3	?

Hinrichs giebt noch folgende Zusammenstellungen :

		s	v	$v_n$	d	T
Ameisensäure	$CH_2O_2$	1,235	2,07	2,00	+3,5	100°
Methylalkohol	$CH_4O$	0,814	2,18	2,00	+9	66
Aldehyd	$C_2H_4O$	0,801	3,05	3,00	+1,6	21
Glycol	$C_2H_6O_2$	1,125	3,06	3,00	+2	197,5
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	1,063	3,13	3,00	+4	117
Alkohol	$C_2H_6O$	0,81	3,15	3,00	+5	79
Glycerin	$C_3H_8O_3$	1,28	4,00	4,00	0,0	
Milchsäure	$C_3H_6O_3$	1,215	4,11	4,00	-3	
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	0,991	4,15	4,00	+4	

Die Monamine haben nach Hinrichs dieselbe mechanische Structur wie die Alkohole, ausgenommen daß am Ende das Wasser  $H_2O$  ersetzt ist durch Ammoniak  $NH_3$ . Da  $H_3 : H_2 = 3 : 2$ , indem  $H_3$  ein gleichseitiges Dreieck bilde, in welchem jede Seite nahezu gleich sei dem Abstand zwischen H und H im  $H_2O$ , so folge, daß das Atomvolum von  $NH_3$  sich bestimme durch  $H_3N : H_2O = 3 : 2$ , oder  $H_3N = 1,5 (1)$ ; hiernach müsse das Volum der Monamine  $C_nH_{2n+3}N = NH_3 + nCH_2$  sein  $v_n = 1,5 + n$ .

(1) Wenn trotz der willkürlichen, ausgesprochenen wie stillschweigend eingeschlossenen, Annahmen, auf welchen dieser Schluß beruht, die

Beziehungen zwischen Zu- sammensetzung und spec. Gewicht bei Flüssig- keiten.	n	s	v	V <sub>n</sub>	d
Ammoniak	0	0,62	1,52	1,50	+1
Aethylamin	2	0,696	3,59	3,50	+3
Amylamin	5	0,750	6,44	6,50	—1.

Hinrichs giebt noch kurze Andeutungen über die Atomvolumen der Elemente, die sich auf Seine früher (1) angeführte Vorstellung der Elementatome als Prismen von Panatomplatten gründen, welche Platten Er mit den aufeinanderfolgenden Gliedern der vorhin betrachteten Kohlenstoffverbindungen vergleicht (2).

Relatives  
Volum.

P. Kremers (3) hat unter Zugrundelegung des von Ihm (4) beschriebenen Körpernetzes die relativen Volumen der Verbindungen zweiter Ordnung (5) bei mittlerer Temperatur einer vergleichenden Betrachtung unterworfen.

berechneten Werthe hier mit den beobachteten zusammengestellt werden, so geschieht dies nur, weil eine annähernde Uebereinstimmung auch als eine bloß empirische immerhin interessant genug wäre, und wir den Leser selbst urtheilen lassen wollen über die Zulässigkeit der stattfindenden Abweichungen. Keineswegs soll aber damit der durch obige ungeheuerliche Schlussfolgerung gewonnene Ausdruck für die Raumerfüllung der Monamine als ein mit mechanischer Nothwendigkeit sich ergebendes Resultat anerkannt sein. A. N. — (1) Jahresber. f. 1867, 20. — (2) Zum Schluss Seiner Betrachtungen über Atomvolumen unterstellt Hinrichs Ansichten, deren Gegentheil Kopp ausdrücklich behauptet hat, und auf solche Weise läßt Er die von Diesem hervorgehobenen Gesetzmäßigkeiten „in ein Labyrinth von Widersprüchen“ leiten. Indem wir in diesem Vorgehen keine Absichtlichkeit voraussetzen zu dürfen glauben, können wir dasselbe nur einer befremdenden Unkenntniß mancher Ansichten über Raumerfüllung zuschreiben, zu welchen Kopp durch großentheils eigene, von Hinrichs gewiß vielfach benutzte, Versuchsergebnisse über spec. Gewicht, Wärmeausdehnung und Siedepunkte von Flüssigkeiten (vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 65; f. 1853, 33) geleitet wurde. Wir erlauben uns daher zur Erleichterung eines empfehlenswerthen aufmerksamen Studiums der Kopp'schen Ergebnisse hinzuweisen auf Jahresber. f. 1863, 303; f. 1856, 22; f. 1855, 18; f. 1854, 21. A. N. — (3) Pogg. Ann. CXXXIV, 284. — (4) Jahresber. f. 1863, 13. — (5) Siehe bezüglich der Verbindungen erster Ordnung Jahresber. f. 1867, 37; bezüglich unzerlegter Stoffe Jahresber. f. 1864, 69.

A. C. Oudemans jr. (1) hat die Dichtigkeit einiger Salzlösungen bei verschiedenem Verdünnungsgrad bestimmt und die den ganzen, in der natürlichen Zahlenreihe von 0 an aufsteigenden, Procenten an festem kristallisiertem Salz entsprechenden Dichtigkeiten abgeleitet für Magnesiumsulfat  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , Magnesiumnitrat  $\text{MgN}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ , Magnesiumchlorid  $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , Mangannitrat  $\text{MnN}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ , Bleiacetat  $\text{Pb}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , Zinknitrat  $\text{ZnN}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Folgende Tabelle beschränkt sich auf eine Angabe für 5 zu 5 pC.; die Zahlen beziehen sich auf die Dichte des Wassers bei 4° als Einheit :

Procente an kryst. Salz	Dichte der Magnesium- sulfatlösun- gen bei 11,2°	Dichte der Magnesium- nitratlösun- gen bei 14°	Dichte der Magnesium- chlorid- lösungen bei 14°	Dichte der Mangan- nitratlösun- gen bei 8°	Dichte der Bleiacetat- lösungen bei 14°	Dichte der Zinknitrat- lösungen bei 14°
0	0,9996	0,9993	0,9993	0,9999	0,9993	0,9993
1	1,0046	1,0034	1,0033	1,0049	1,0057	1,0045
5	1,0246	1,0202	1,0194	1,0253	1,0317	1,0258
10	1,0497	1,0418	1,0395	1,0517	1,0659	1,0536
15	1,0754	1,0639	1,0599	1,0792	1,1018	1,0826
20	1,1018	1,0869	1,0807	1,1078	1,1399	1,1131
25	1,1289	1,1103	1,1018	1,1377	1,1808	1,1450
30	1,1566	1,1347	1,1232	1,1688	1,2248	1,1782
33	—	—	—	—	1,2525	—
35	1,1850	1,1649	1,1451	1,2012	—	1,2131
40	1,2140	1,1909	1,1673	1,2352	—	1,2496
45	—	1,2176	1,1901	1,2705	—	1,2860
48	—	—	1,2042	—	—	—
49	—	1,2397	—	—	—	—
50	—	—	—	1,3074	—	1,3292
55	—	—	—	1,3459	—	—
60	—	—	—	1,3861	—	—
65	—	—	—	1,4281	—	—
70	—	—	—	1,4721	—	—
71	—	—	—	1,4811	—	—

Bildet man die gleichen Unterschieden an Salzgehalt entsprechenden Dichtigkeitsunterschiede, so ersieht man, daß diese bei steigender Concentration zwar um sehr geringe Beträge, aber doch unverkennbar fortwährend rascher wachsen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VII, 419.

Dichtigkeit  
von Salz-  
lösungen.

De Saint-Martin (1) kam durch Dichtigkeitsbestimmungen von Salzlösungen nach der Fläschchenmethode, welche sich auf eine große Zahl von Sulfaten, Nitraten, Chloriden erstrecken, zu den Ergebnissen, daß das Volum eines Salzes beim Lösen in Wasser meistens eine Verringerung erleide, bei gewissen Salzen des Ammoniums aber Ausdehnung stattfinde; daß ferner beim Mischen von Salzlösungen mit irgend einer Wassermenge keine Volumänderung eintrete (2).

Dampf-  
dichten.

A. Horstmann (3) hat Versuche angestellt über die Veränderlichkeit der Dampfdichten in der Nähe des Siedepunktes mit *Schwefelkohlenstoff*, *Aether*, *Wasser* und *Essigsäure*. Die Genauigkeit derselben genügt nicht, um eine etwaige Gesetzmäßigkeit abzuleiten. Drei Versuchsreihen mit Wasser, Aether und Essigsäure nach der Methode von Bunsen (4) ausgeführt, ließen eine Aenderung der abnormen Dampfdichte in der Nähe des Siedepunktes durch längere Einwirkung der Wärme nicht nachweisen. Horstmann zieht für die Erklärung dieser abnormen Dampfdichten die Annahme, daß die mittlere Entfernung der Molecule in Folge von gegenseitigen Anziehungen kleiner ist, als bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in anderen Gasen, der Vorstellung einer Bildung von complicirteren Moleculen oder von Moleculgruppen vor.

Dampfdichte-  
bestimmung.

A. W. Hofmann (5) beschreibt ein von der üblichen Methode abweichendes Verfahren für Dampfdichtebestimmungen, welchem das bekannte Gay-Lussac'sche Princip zu Grunde liegt. Eine etwa 1<sup>m</sup> lange und 15 bis 20<sup>mm</sup> weite, oben geschlossene calibrierte Glasröhre ist mit Queck-

(1) Compt. rend. LXVII, 808. — (2) Vgl. über denselben Gegenstand Jahresber. f. 1854, 295; f. 1855, 294; f. 1856, 21; f. 1858, 38; f. 1859, 24; f. 1864, 99. — (3) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 51; N. Arch. ph. nat. XXXII, 232; Zeitschr. Chem. 1868, 460. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1867, 33. — (5) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, I, 198; Chem. Centr. 1868, 1022; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 83.

silber gefüllt in einer Quecksilberwanne umgestülpt. Auf diese Weise ist über der Quecksilberkuppe eine 20 bis 30<sup>m</sup> hohe Barometerleere abgesperrt, welche man nach Bedürfnis durch Verlängerung der Röhre noch mehr oder weniger vergrößern kann. Der obere Theil der Röhre ist mit einer 30 bis 40<sup>mm</sup> weiten und 80 bis 90<sup>cm</sup> langen Glashülle umgeben. Diese Glashülle verengt sich oben zu einem Zuleitungsrohr von mäßiger Weite, welches rechtwinkelig umgebogen ist; unten umfaßt diese Hülle einen um die Barometerröhre gelegten Kork, welcher von einer Abzugsröhre durchsetzt ist. Durch den zwischen Barometerröhre und Glashülle gebildeten Raum strömt nun, aus einem Glas- oder Kupfergefäß entwickelt, oben ein- und unten austretend, je nach Umständen der Dampf siedenden Wassers, oder Anilindampf, oder der Dampf irgend einer anderen Flüssigkeit von constantem Siedepunkt. Bei Anwendung von Wasser treten die unten ausströmenden Dämpfe ohne Weiteres in die Atmosphäre; hat man sich des Anilins oder irgend einer anderen hochsiedenden Flüssigkeit bedient, so muß für geeignete Abkühlung und Verdichtung der Dämpfe Sorge getragen werden. Hofmann hat sich durch directe Beobachtung von in den dampferfüllten Raum eingebrachten Thermometern überzeugt, daß dieser Raum bei hinreichend rascher Dampfentwicklung stundenlang constant die Siedetemperatur der angewandten Flüssigkeit besitzt, so daß man eine Temperaturbeobachtung während des Versuchs füglich entbehren kann. Die Einbringung der Substanz geschieht nicht in zugeschmolzenen Kügelchen, welche beim Erwärmen platzen, bisweilen aber auch nicht platzen, und deren Herstellung und Füllung immer eine unerquickliche Operation bleibt, sondern in kleinen Glasröhrchen mit eingeriebenem Stöpsel, welche aufsteigend von 20 bis 100<sup>mm</sup> Wasser fassen und von Herrn Geißler in Berlin angefertigt werden. Es ist Hofmann nicht vorgekommen, daß der Stöpsel in einem solchen Fläschchen stecken geblieben wäre, oder daß das

Auf Dampfdruck-  
bestimmung.

Dampflichte-  
bestimmung.

Fläschchen während des Versuchs Schaden gelitten hätte. Nicht selten springt der Stöpsel schon heraus, wenn das unten eingebrachte Fläschchen in der Toricelli'schen Leere anlangt. Hofmann hat sich bisher begnügt, die Volume direct abzulesen und die Höhe der in der Röhre schwebenden Quecksilbersäule über dem Niveau der Wanne mit einem gewöhnlichen Meterstock abzumessen. Wenn man bei höherer Temperatur arbeitet, darf die Spannkraft der Quecksilberdämpfe nicht außer Acht gelassen werden. Nicht weniger sorgfältig muß man die Temperatur der Quecksilbersäule berücksichtigen, und gerade bei dieser Temperaturbestimmung ist eine kleine Ungenauigkeit nicht zu vermeiden, weil die mittlere Temperatur an der Stelle, wo die beiden verschieden erwärmten Säulen an einander stoßen, unberücksichtigt bleiben muß. Von den mehrfachen naheliegenden Vorthellen, welche das beschriebene Verfahren bietet, ist der größte jedenfalls der, daß man unter so geringem Druck, der sich bis auf 20 und selbst 10<sup>mm</sup> herabstimmen läßt, bei verhältnißmäßig niedrigen Temperaturen arbeiten kann. So lassen sich z. B. für viele Körper, die gegen 120° und selbst gegen 150° sieden, die specifischen Gewichte noch mit großer Sicherheit im Dampfe des siedenden Wassers nehmen.

Dampfspan-  
nung homo-  
loger Verbin-  
dungen.

H. Landolt (1) hat für die Anfangsglieder der Ameisensäurereihe, für Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure, die Spannkraft der Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Das von Dalton 1801 nach Versuchen über die Spannkraft der Dämpfe einer Anzahl von Flüssigkeiten behauptete Gesetz, daß allen Substanzen bei Temperaturen, welche eine gleiche Anzahl von Graden über oder unter dem Siedepunkt bei gewöhnlichem Atmosphärendruck liegen, eine übereinstim-

(1) Academisches Programm, Bohn 1868; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 129, mit Abildung der Apparate; im kurz. Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 359.

mende Dampfspannung zukomme, besitzt nach Versuchen von Regnault (1) und von Clausius (2) zwar keine allgemeine Gültigkeit, aber für Körper von ähnlicher Natur und gleichartiger chemischer Constitution war es noch nicht erprobt.

Dampfspan-  
nung homo-  
loger Verbin-  
dungen.

Besonderes Interesse bot auch noch die zugleich sich erledigende Frage, ob die von Kopp (3) in den Siedepunkten der Glieder homologer Reihen nachgewiesenen Regelmäßigkeiten sich nur auf die Siedepunkte beschränken, welche dem zufälligen Atmosphärendruck von 760<sup>mm</sup> entsprechen. — Zu den Dampfdichtebestimmungen sind zwei verschiedene, ausführlich beschriebene Apparate gebraucht worden, welche mit kleinen Mengen Flüssigkeit zu arbeiten erlaubten. Der für Versuche bei niedrigen Temperaturen bestimmte bestand aus zwei in einem Wasserbade befindlichen Barometern, von denen das eine die zu untersuchende Flüssigkeit enthielt, so daß der Unterschied der Quecksilberstände die Spannung gab. Für Bestimmung der Dampfspannungen bei höheren Temperaturen befand sich die zu erhitzende Flüssigkeit ebenfalls über Quecksilber in einem cylindrischen Glasgefäß, welches aber durch ein Luftbad erhitzt wurde und mit einem Manometer in Verbindung stand. — Aus den höchst sorgfältig ausgeführten, sehr umfangreichen und deshalb hier nicht einzeln aufzählbaren Versuchsergebnissen wurden zur Prüfung des Dalton'schen Gesetzes die einer Anzahl gleicher Spannungen zugehörigen Siedepunkte (die s. g. entsprechenden Temperaturen) berechnet. Ist das Dalton'sche Gesetz richtig, so müssen die Unterschiede zwischen zwei entsprechenden Temperaturen bei allen Flüssigkeiten gleich groß sein. Für folgende Tabelle sind alle über 100° liegenden Temperaturen, um eine sichere Vergleichung zu ermög-

(1) Jahresber. f. 1862, 64. — (2) Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie I, 121; Pogg. Ann. LXXXII, 276. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1855, 47.



Dampfspan-  
nung homo-  
loger Verbindungen.

lichen, in Grade des Luftthermometers umgerechnet nach einer auf Grund eigens angestellter Versuche entwickelten Formel.

Entsprechende Temperaturen für die Spannungen von :																					
		1160 MM	$\Delta$	900 MM	$\Delta$	760 MM	$\Delta$	560 MM	$\Delta$	300 MM	$\Delta$	200 MM	$\Delta$	160 MM	$\Delta$	100 MM	$\Delta$	80 MM	$\Delta$	50 MM	30 MM
Ameisensäure . .	°	°	°	°	99,9	9,8	90,1	13,1	77,0	21,5	55,5	22,4	33,1	14,0	19,1						
Essigsäure . . .	132,4	6,1	126,3	7,5	118,8	9,4	109,4	13,2	96,2	23,0	73,2	25,6	47,6	16,9	30,7						
Propionsäure . .	152,0	5,7	146,3	7,1	139,2	9,0	130,2	12,7	117,5	22,5	95,0	26,3	68,8	17,7	51,1						
Buttersäure . . .	174,5	6,1	168,4	7,6	160,8	9,7	151,1	13,7	137,4	25,2	112,2	29,9	82,3	20,9	61,4						
Valeriansäure . .	187,7	6,8	181,4	7,7	173,7	10,1	163,6	14,8	148,8	26,1	132,7	31,7	91,1	22,2	68,9						
Mittel von $\Delta$ . .		6,1		7,5		9,6		13,5		23,7		27,2		18,3							
		$\pm 0,3$		$\pm 0,3$		$\pm 0,5$		$\pm 1,0$		$\pm 2,5$		$\pm 4,6$		$\pm 4,1$							

Vergleicht man bei den fünf Säuren die Differenzen  $\Delta$  zwischen zwei entsprechenden Temperaturen, so zeigen die Zahlen bei niedrigen Spannungen bis zu 560<sup>mm</sup> durchaus keine Uebereinstimmung, es werden dieselben vielmehr um so gröfser, je weiter man von der Ameisensäure an in der Reihe emporsteigt, je schwerer flüchtig also die Substanz wird. Das stetige Zunehmen der Differenzen tritt um so bestimmter hervor, je niedriger die Spannungen sind, welchen die entsprechenden Temperaturen angehören. Von der Gegend der Siedepunkte bei 760<sup>mm</sup> an werden bei zunehmendem Druck die Differenzen übereinstimmender, und es scheint hier das Dalton'sche Gesetz sich zu bewähren, da man die Abweichungen  $\pm 0,3^\circ$  bis  $\pm 0,5^\circ$  als Versuchsfehler ansehen darf. Aus diesem Parallelismus der Spannkraftcurven der fünf Säuren in ihren höherem Druck entsprechenden Theilen läfst sich schliessen, dafs das Gesetz auch in Bezug auf die über 1160<sup>mm</sup> liegenden Spannkräfte seine Gültigkeit bewahren werde. — Da also für die nämliche Druckänderung die Siedepunkte verschiedener homologer Substanzen innerhalb gewisser Spannungen sich um eine gleiche Anzahl Grade verschieben, so ist damit die Frage eigentlich schon entschieden, ob die bei homologen Substanzen für das Increment GH, an-

nähernd übereinstimmenden Differenzen der Siedepunkte bei 760<sup>mm</sup> auch bei anderen Temperaturen gleichen Druckes hervortreten. Nachstehende Tabelle, welche die auf das Luftthermometer bezogenen Siedepunkte bei verschiedenem Druck in runden Zahlen sowie die Differenzen für  $\text{GH}_2$  enthält, gestattet eine nähere Beurtheilung der Grenzen, zwischen welchen die Regelmäßigkeiten noch erscheinen.

Dampfspan-  
nung homo-  
loger Verbin-  
dungen.

	Siedepunkte für den Druck von :															
	1160	$\Delta$	960	$\Delta$	760	$\Delta$	560	$\Delta$	360	$\Delta$	160	$\Delta$	60	$\Delta$	30	$\Delta$
	$\text{GH}_2$		$\text{GH}_2$		$\text{GH}_2$		$\text{GH}_2$		$\text{GH}_2$		$\text{GH}_2$		$\text{GH}_2$		$\text{GH}_2$	
Ameisensäure	—	°	—	°	100	°	90	°	77	°	56	°	33	°	19	°
Essigsäure	132	—	126	—	119	19	109	19	96	19	73	17	48	15	31	12
Propionsäure	152	20	146	20	139	20	130	21	117	21	95	22	69	21	51	20
Buttersäure	175	23	168	22	161	22	151	21	137	20	112	17	82	13	61	10
Valeriansäure	188	13	181	13	174	13	164	13	149	12	123	11	91	9	69	8

Nach den beiden aufgeführten Tabellen wird man also auch bei homologen Reihen nie Hoffnung haben, aus den beobachteten Spannungen eines einzelnen Gliedes die ganzen Spannkraftscurven der übrigen berechnen zu können. Dagegen lassen sich wenigstens von der Spannung 560<sup>mm</sup> an die Spannungen der Säuren gegenseitig ableiten, und ohne Zweifel wird dies auch bei den Gliedern anderer homologer Reihen sich erreichen lassen.

Gelegentlich Seiner Untersuchungen fand Landolt für die Veränderungen, welche die Siedepunkte erleiden, wenn der Luftdruck von 760<sup>mm</sup> um 1<sup>mm</sup> abweicht, die Werthe :

Ameisen- säure	Essig- säure	Propion- säure	Butter- säure	Valerian- säure	Mittel
0,046°	0,044°	0,043°	0,041°	0,044°	0,043°

und reducirte mit Hilfe derselben die Siedepunktbestimmungen der Säuren, welche bei verschiedenem Barometer-

stand von verschiedenen Forschern ausgeführt worden sind, auf den Normaldruck 760<sup>mm</sup>, indem Er, was bei Abweichungen bis zu 10<sup>mm</sup> zulässig ist, die Aenderung der Temperatur derjenigen des Druckes proportional setzte.

Löslichkeit  
isomorpher  
Salze.

C. v. Hauer's (1) an die früheren (2) sich anschliessenden Ergebnisse für die Löslichkeit einzelner isomorpher Salze und die gleichzeitige Löslichkeit je zweier derselben sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die aus mehreren Versuchen abgeleiteten Mittelzahlen bezeichnen die Mengen der wasserfreien Salze, welche in 100 Th. der bei der Temperatur  $t^0$  gesättigten Lösung enthalten sind.

7	$t^0$	FeO.SO <sub>3</sub> , CuO.SO <sub>3</sub> , CoO.SO <sub>3</sub> , MgO.SO <sub>3</sub> *) NiO.SO <sub>3</sub> , ZnO.SO <sub>3</sub> , MnO.SO <sub>3</sub>						
	11—14°	17,02	16,23	23,88	26,33	28,84	34,46	37,50
	"	(CuO.FeO).SO <sub>3</sub>		(CuO.CoO).SO <sub>3</sub>	(CuO.MgO).SO <sub>3</sub>	(CuO.NiO).SO <sub>3</sub>		
		17,43	22,77	28,58	31,03			
8		(CuO.ZnO).SO <sub>3</sub>			(CuO.MnO).SO <sub>3</sub>			
		32,70			37,09			
	10—12°	KQ.SO <sub>3</sub> **) KO.CrO <sub>3</sub>						
		9,17	37,14					
9	"	KO.CrO <sub>3</sub> , KO.SO <sub>3</sub>						
		37,14						
	13—16°	H <sub>4</sub> NCl	KCl	NaCl †)				
		26,16	25,31	26,47				
	"	H <sub>4</sub> NCl, KCl		KCl, NaCl		H <sub>4</sub> NCl, NaCl		
		30,61		30,18		31,13		

\*) Nach der Bestimmung von Gay-Lussac für die Löslichkeit bei 12°. —

\*\*) Nach den Angaben von Gay-Lussac berechnet. — †) Die bekannte Löslichkeit des Chlornatriums.

Aus den sämtlichen bisher durchgeführten, neun Salzgruppen umfassenden Versuchen zieht Hauer folgende allgemeine Resultate : 1) Wenn das schwerer lösliche von je zwei Salzen sich in der gesättigten Lösung des leichter

(1) J. pr. Chem. CIII, 114; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 549; Bull. soc. chim. [2] X, 9. — (2) Jahresber. f. 1866, 58.

löslichen in halbwegs beträchtlicher Menge auflöst, so sind sie sicher nicht isomorph. 2) Da von zwei isomorphen Salzen das schwerer lösliche durch das leichter lösliche um so vollständiger verdrängt wird, je größer der Unterschied ihrer Löslichkeit ist, so erwärme man Behufs Reinigung gemischter Salzlösungen letztere unter Zusatz des leichter löslichen Salzes, worauf beim Erkalten eine fast vollständige Ausfällung des schwerer löslichen statthat. 3) Da gesättigte Salzlösungen auf isomorphe schwerer lösliche Salze oft gar nicht einwirken, so lassen sich Salzlösungen herstellen, welche aus einem trockenen Salzgemenge bestimmte Salze aufnehmen, während sie andere ungelöst zurücklassen.

Löslichkeit  
isomorpher  
Salze.

K. Hofmann (1) giebt in einer ausführlichen Abhandlung nach einleitenden Bemerkungen über Wirkung der Molecularkräfte, chemische Verwandtschaft und damit zusammenhängende Erscheinungen, zunächst eine Besprechung der bis jetzt vorliegenden Versuche von Than (2), Gladstone (3) u. A. zur Erforschung der gegenseitigen Zersetzung von Salzen in Lösungen und hebt deren Unsicherheit hervor. Sodann entwickelt Derselbe eine allgemeine Methode physikalischer Beobachtung zur Beantwortung der Frage nach der näheren Verbindungsweise der Stoffe in flüssigen Gemischen solcher Substanzen, welche unter Umständen zerlegend auf einander einwirken. Es führt solche nur unter der Voraussetzung zum Ziel, daß das Maß einer Eigenschaft der Mischung nicht nur von dem relativen Mengenverhältniß und der Art ihrer letzten Bestandtheile, sondern wesentlich noch von der *Gruppierungsweise* dieser zu näheren Verbindungen abhängt. Ferner bestimmte Hofmann einerseits die Dichtigkeiten und andererseits die Brechungsindices verschieden concentrirter Lösungen

Wechselzer-  
setzung beim  
Mischen von  
Salzlösungen,  
sowie Dich-  
tigkeits- und  
Brechungs-  
verhältnisse.

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 575. — (2) Jahresber. f. 1865, 693. —  
(3) Jahresber. f. 1862, 13.

Wechselzer-  
setzung beim  
Mischen von  
Salzlösungen,  
sowie Dicht-  
theiten- und  
Brechungs-  
verhältnisse.

von Chlornatrium, von Kaliumsulfat, von Chlorkalium und von Natriumsulfat, sowie äquivalente Mengen von Chlorkalium und Natriumsulfat enthaltender Mischungen der beiden letzteren, um in diesen nach der entwickelten Methode die Wechselzersetzung zu ermitteln. Wenn nicht etwa die möglichen Unterschiede, welche sowohl die Dichtigkeit als die Brechungsverhältnisse der Mischung bei den verschiedenen zulässigen Gruppierungen ihrer letzten Bestandtheile darbieten können, innerhalb der Grenzen der möglichen Versuchsfehler fallen, so beweisen die erhaltenen Ergebnisse, daß die obige Voraussetzung, auf welcher die Methode beruht, nicht zutrifft, daß z. B. eine, in gleichem Quantum Lösung enthaltene, bestimmte Gewichtsmenge der Atomgruppe  $\text{SO}_4$  in Hinsicht der Dichte denselben Einfluss ausübt, wenn sie in einem Falle an eine bestimmte Anzahl K-, oder im anderen an die gleiche Anzahl Na-Atome gebunden ist.

Dichtigkeiten  
einiger wä-  
ssrigen Salz-  
lösungen bei  
verschiedener  
Concentra-  
tion.

Hofmann hat aus den angestellten Dichtigkeitsbeobachtungen auch Schlüsse gezogen über die Dichtigkeitsänderungen, welche beim Vermischen der KCl- und  $\text{NaSO}_4$ -Lösung, *unabhängig* von der etwa stattfindenden chemischen Umlagerung eingetreten sind. In der nachfolgenden Tabelle sind für drei verschiedene Concentrationsgrade der durch Vermengen äquivalenter Lösungen von KCl und  $\text{NaSO}_4$  hergestellten Mischung die entsprechenden aus den ausgeführten Messungen berechneten Dichten angeführt, daneben die diesen Mengungsverhältnissen entsprechenden hypothetischen Grenzdichten, von welchen die ersteren gelten, wenn sich die beiden Salze unverändert mischten, die letzteren dagegen, wenn sie sich völlig umsetzten.

Gesamt- mengehalt in 100 Gew.-Th. Mischung	Wirkliche Dichte	Hopotheti- sche Dichte für KCl + NaSO <sub>4</sub>	Hopotheti- sche Dichte für NaCl + KSO <sub>4</sub>	I. — II.	I. — III.	I. — (II. = III.)
2,490	1,01929	1,01926	1,01933	+ 0,00003	— 0,00004	+ 0,00000
4,980	1,03885	1,03868	1,03883	+ 0,00017	+ 0,00002	+ 0,00010
7,469	1,05864	1,05822	1,05848	+ 0,00042	+ 0,00021	+ 0,00032

Diese Dichten bei 15° beziehen sich auf Wasser von derselben Temperatur. Bei mehreren Lösungen der einzelnen Salze wurden die mit großer Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen wiederholt und dabei keine größeren Unterschiede in den Dichtigkeitswerthen gefunden, als 3 in der 5ten Decimalstelle.

Die Verdichtung wächst also mit zunehmender Concentration. Dieselbe ist lediglich der Anziehung zuzuschreiben, welche die bloß gemengten Theilchen jener Salzverbindungen gegenseitig ausüben, die nach vollzogener Vermengung die Mischung zusammensetzen, sowie der durch diese Einwirkung bedingten Aenderung, welche die Anziehungsverhältnisse der Theilchen jedes einzelnen Salzes gegen einander und gegen jene des Wassers erleiden.

Auch die Brechungsverhältnisse der Mischung, welche durch Vermengen äquivalenter Lösungen von KCl und NaSO<sub>4</sub> hergestellt wurde, zeigen sich, unabhängig von der nach der Mengung allenfalls eingetretenen chemischen Umlagerung, etwas verändert und die Brechungsquotienten in Wirklichkeit durchschnittlich etwas Weniges größer, als der hypothetische Werth, welcher sich aus jenen der Lösungen der beiden vermischten Salze oder ihrer totalen Umsetzungsproducte berechnen läßt.

Brechungs-  
verhältnisse  
einiger wä-  
serigen Salz-  
lösungen bei  
verschiedener  
Concentra-  
tion.

Méhay (1) hat die Diffusionsanalyse angewandt, um über die Zersetzung von Salzen durch Säuren in Lösungen Aufschluß zu erhalten. Das kreisförmige Endosmometer hatte 14<sup>mm</sup> Durchmesser und war durch ein Pergamentpapierblatt geschlossen, welches für alle, bei 10° ausgeführten, Versuche dasselbe blieb. In nachstehender Tabelle sind die Mengen der verschiedenen Substanzen in „Aequi-

Diffusion von  
Lösungen.

(1) Compt. rend. LXVII, 408.

Diffusion von  
Lösungen.

valentgraden“ angegeben : so wurde z. B. bei dem letzten Versuch in das Endosmometer  $\frac{1}{2}$  Liter Flüssigkeit mit einem Schwefelsäuregehalt von 200 Alkalimetergraden, welche 10<sup>er</sup> Monohydrat entsprechen, eingebracht, und ferner eine äquivalente Menge Magnesiumchlorid, welche daher ebenfalls durch 200 Aeq.-Grade bezeichnet ist; desgleichen sind die in das äußere, 1 Liter destillirtes Wasser enthaltende Gefäß während 1 Stunde übergegangenen Substanzen in Aeq.-Graden angegeben, nachdem die freie Säure durch Titriren mit Alkali, die Schwefelsäure als Baryumsulfat, das Chlor als Silberchlorid, das Magnesium als Sulfat bestimmt worden war.

Zusammensetzung der angewandten Flüssigkeiten		Zusammensetzung der durch Exosmose erhaltenen Flüssigkeiten			
Magnesiumsulfat	Chlorwasserstoff	Freie Säure	Schwefelsäure	Chlor	Magnesium
200	100	11,55	5,55	8,55	2,55
200	200	24,15	7,40	19,20	2,45
200	300	37,50	8,45	31,40	2,35
200	400	51,40	9,20	44,30	2,20
200	500	65,65	9,75	58,00	2,10
200	600	80,00	10,20	71,80	2,00
Magnesiumchlorid	Schwefelsäure				
200	200	25,00	7,50	19,15	2,60

Eine Vergleichung des zweiten mit dem letzten Versuch ergibt für beide Fälle dieselbe Beschaffenheit der Lösung (1). Aus den sechs ersten Versuchen ersieht man, daß die Menge der diffundirten Schwefelsäure sich merklich mit der Menge der angewandten Chlorwasserstoffsäure vermehrt. Man darf also nach Berthollet schließen, daß sich in der Flüssigkeit ein von der Menge der vorhandenen Säuren und Basen abhängiger Gleichgewichtszustand herstellt. Doch scheinen diese Verhältnisse nur dann ein-

(1) Vgl. hinsichtlich entsprechender Resultate bei Lösungen zweier Salze Graham, Jahresber. f. 1861, 67.

zutreten, wenn die beiden Säuren in ihrer Energie wenig verschieden sind. Indem nämlich ein entsprechender Versuch mit einer Mischung von Natriumsulfat und Borsäure angestellt wurde, fanden sich in der durch Exosmose entstehenden Flüssigkeit äquivalente Mengen von Natrium und Schwefelsäure. Dasselbe hatte statt bei Anwendung von Essigsäure und Natriumsulfat oder auch Magnesiumsulfat. Zum Mindesten sind etwa gebildete Mengen von Borat oder Acetat so gering, daß sie sich der Nachweisung entziehen.

Dubrunfaut (1) spricht in 16 Sätzen Seine Ansichten über Diffusion und Endosmose aus, nachdem Er eine große Zahl von Untersuchungen über diesen Gegenstand bis zum Jahre 1855 namhaft gemacht hat.

Diffusion und  
Endosmose.

H. Baumhauer (2) stellte Versuche über das Verhalten übersättigter Lösungen an, welche theils Wiederholungen derjenigen von Violette (3), Jeannel (4), Gernex (5) und Lecoq de Boisbaudran (6), theils von ihm zuerst angestellt sind. Eine heiße concentrirte Lösung von *essigs. Natron* ist erst von 55° an abwärts im Stande, Krystalle auszuscheiden. Hat die Krystallisation bei 55° begonnen, so steigt die Temperatur um ein paar Grade, worauf die Masse unter Fortschreiten der Krystallisation verhältnißmäßig langsam erkaltet. Uebersättigte Lösungen von *essigs. Natron* erhalten sich beim Eintauchen eines Papierstreifens, bei der Berührung mit trockenen Glas- oder Holzstäbchen, mit Eisen- oder Messingdraht (7); entwässertes *essigs. Natron* ist ebenfalls ohne Wirkung (8). Eine solche Lösung hielt sich beim senkrechten Zutritt der

Uebersättigte  
Lösungen.

(1) Compt. rend. LXVI, 354; Instit. 1868, 74. — (2) J. pr. Chem. CIV, 449; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 312. — (3) Jahresber. f. 1865, 74. — (4) Daselbst 77, 79. — (5) Daselbst 74, 76, 78. — (6) Jahresber. f. 1867, 152; f. 1866, 69. — (7) Vgl. die widersprechenden Angaben von Jeannel, Jahresber. f. 1866, 303 und von Reischauer, Jahresber. f. 1860, 51. — (8) Vgl. an letzterem Ort.



Uebersättigte  
Lösungen.

Luft über einen Monat; die feste Salzmasse, welche sich durch Erstarren bei  $13^{\circ}$  bildete, war sehr trocken. Wiederholte Versuche ergaben, daß die Erschütterung beim Zerspringen von Glasthränen in übersättigten Lösungen von *unterschweflgs. Natron* keine Krystallisation hervorruft. Mehrere Male erstarrten solche Lösungen in überdeckten oder zugebundenen Kolben bei etwa  $0^{\circ}$  zu einer krystallinischen, eisartigen Masse, die beim Aufwerfen eines normalen Krystalls vom Berührungspunkte aus weiß und undurchsichtig wurde unter geringer Wärmeentbindung. Doch kann man sich mit Leichtigkeit solche Lösungen darstellen, welche noch unterhalb  $-10^{\circ}$  vollkommen flüssig bleiben. Eine in ein weites Glasrohr eingeschmolzene übersättigte Lösung von *schwefels. Magnesia* krystallisirte erst bei  $-25^{\circ}$ . Uebersättigte *Glaubersalzlösungen* erstarren nicht durch Berührung mit einem sorgfältig mit heißem und darauf mit kaltem Wasser gewaschenen und dann getrockneten Glasstabe, scheiden aber fast immer Krystalle eines anderen Hydrats (vielleicht  $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ ) aus; so schied eine solche eingeschmolzene Lösung bei  $3^{\circ}$  etwa  $\frac{1}{8}$  ihres Volums, bei  $-3$  bis  $-4^{\circ}$  schon beinahe die Hälfte kleine, allmählig wachsende, von fein gestreiften Flächen begrenzte Krystalle aus. Eine übersättigte Glaubersalzlösung erstarrt vollständig zu Krystallen von  $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 10 \text{HO}$  bei  $-7^{\circ}$  bis  $-8^{\circ}$ . Der hindurchgeleitete electrische Strom rief an beiden Polen Gasentwicklung, jedoch keine Krystallisation hervor. An verschiedenen Orten gesammelter Staub zeigte unter 80 bis 700 facher Vergrößerung mehrere durchscheinende salzähnliche Körper und brachte übersättigte Glaubersalzlösungen stets zum Krystallisiren. Im wässerigen Auszug ließ sich Schwefelsäure und Natron nachweisen. Sorgfältig kalt ausgewaschener, über Schwefelsäure getrockneter Staub hatte keine Wirkung. Eine übersättigte Glaubersalzlösung wurde auch durch bei sorgfältigem Luftabschluß verwittertes Glaubersalz zum Krystallisiren gebracht, was deshalb ein wichtiger Versuch ist, weil das schwefels. Natron nur

in verwittertem Zustande in dem atmosphärischen Staube enthalten sein kann. Krystalle von ganz reinem Bittersalz brachten die übersättigten Lösungen des isomorphen Zinkvitriols zum Krystallisiren (1). Schließlich bekennt sich Baumhauer zu dem Satze, daß oberhalb des Erstarrungspunktes durch Kälte und abgesehen von einer Verdunstung eine übersättigte Salzlösung in der ursprünglichen und normalen Krystallform des gelösten Salzes nur erstarre durch Berührung mit einem Theilchen des krystallisirten (beim Glaubersalze auch des verwitterten) gleichnamigen oder eines isomorphen Salzes.

Ch. Tomlinson (2) ist der Meinung, daß Körper Übersättigte Salzlösungen. — wie chemisch nicht reine (3) Glasstäbe und dergleichen, mit der Luft eingebrachter Staub sowie mit etwas schmierigen Fingern angefaßte Theile der Innenwand des Glasgefäßes — durch deren Berührung übersättigte Lösungen erstarren, an Salz stärker adhären als an dem Lösungswasser oder als letzteres an dem Salz adhärirt. Eine Flüssigkeit wie Alkohol könne indirect Erstarren bewirken, indem sie sich mit einem Theil des Lösungswassers verbinde und dadurch Salz frei mache. Manche, mit destillirtem Wasser bereitete, ausgekochte und mit Sorgfalt in chemisch reine Gefäße filtrirte, übersättigte Lösungen (wie diejenigen von Natrium-Sulfat, -Acetat, -Arseniat, -Succinat und -Borat, Kalium-Natriumtartrat, Kalialaun, Bittersalz und einigen anderen Salzen) können längere Zeit in Kältemischungen von 10° F. oder in solche bis zu 0° F. gestellt werden, ohne irgend Salz auszuscheiden. Andere (wie diejenigen von Natrium-Carbonat und -Phosphat, Bleiacetat und einiger anderer Salze) werden bei niedrigen Temperaturen plötzlich fest. Noch andere (wie diejenigen von Zinkacetat,

(1) Vgl. Lecoq de Boisbaudran, Jahresber. f. 1866, 69. —

(2) Chem. News XVIII, 2; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 403; Phil. Mag. [4] XXXVI, 222. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 44.

Uebersättigte  
Salzlösungen.

Kupfersulfat, Baryumchlorid, Citronensäure und von einigen anderen Körpern) setzen den Ueberschuß an Salz bei niedrigen Temperaturen oder in Berührung mit einem die Ausscheidung bewirkenden Körper ab und lassen eine gesättigte Mutterlauge. — Drei oder vier Salze (wie Natriumsulfat, Zinksulfat, Ammoniumphosphat) bilden übersättigte Lösungen, welche beim Abkühlen ein Salz von einer anderen Modification oder einem geringeren Wassergehalt absetzen, indem sich zunächst wasserfreies Salz ausscheidet, durch dessen Wiederauflösen unten eine dichte wasserärmere Schicht entsteht, in der sich das modificirte Salz bildet. Strontiumnitrat setzt zwar auch beim Abkühlen auf 62° wasserfreies Salz ab, da dieses aber von der Lösung nicht aufgenommen wird, so bildet sich auch keine andere Salzmodification.

Tomlinson hat ferner durch die Ausscheidung von Kalium-Nitrat und -Bichromat und anderer wasserfreier Salze aus ihren gesättigten Lösungen bei beginnender Abkühlung sich überzeugt, daß wasserfreie Salze keine übersättigten Lösungen bilden (1). — Tomlinson (2) hält es für wahrscheinlich, daß chemisch reine Krystalle durch ihre Berührung mit einer übersättigten Lösung desselben Salzes keine Krystallisation veranlassen und hat betreffende Versuche mit Magnesiumsulfat ausgeführt.

Eigenschaften  
chemisch rei-  
ner Ober-  
flächen.

Im Anschluß hieran hat Tomlinson (3), veranlaßt durch die Frage nach dem Begriff der chemischen Reinheit, eine Abhandlung veröffentlicht über einige Eigenschaften einer chemisch reinen Oberfläche, worunter Er eine solche versteht, auf der sich kein Häutchen oder Ueberzug einer ihrer Zusammensetzung fremden Substanz befindet. Da Oxydation, organische Materie, schwimmende Stäubchen gewöhnlich die Häutchen bilden, so kann man

(1) Vgl. Jeannel, Jahresber. f. 1865, 79. — (2) Chem. News XVIII, 110. — (3) Phil. Mag. [4] XXXVI, 241.

wohl sagen, daß jede während einiger Zeit der Luft ausgesetzte Substanz unrein ist. Ein gutes Kennzeichen chemischer Reinheit der Oberfläche des Wassers bietet der Campher. Wenn kleine, mit der Messerspitze von einer frischen Schnittfläche abgeschabte Stückchen auf Wasser fallen, so rotiren sie mit erstaunlicher Geschwindigkeit, wenn das Wasser chemisch rein ist; wenn nicht, so bleiben die Stückchen vollkommen unbeweglich auf der Oberfläche liegen. Die Bewegung des Camphers auf reinem Wasser hört auf, wenn man dasselbe mit dem Finger oder einem anderen chemisch unreinen Körper berührt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß alle gesunden thierischen und pflanzlichen Ausscheidungen chemisch rein sind, wie auch die dieselben absondernden Oberflächen. Campher drehte sich auf zwei oder drei solcher vollkommen frischen Flüssigkeiten, aber diese ändern sich fast unmittelbar, wenn man sie der Luft aussetzt und die Campherstückchen werden inactiv. Es giebt verschiedene Wege, um chemisch reine Oberflächen in Flaschen oder anderen Apparaten zu erzeugen. Waschen mit starker Schwefelsäure oder mit einer starken Lösung von Aetzkali oder mit Weingeist und nachheriges Ausspülen mit Wasser ist im Allgemeinen hinreichend. In ein so hergerichtetes Reagensglas geschüttetes Sodawasser sondert an den Wandungen keine Gasblasen ab.

Eigenschaften  
chemisch rei-  
ner Ober-  
flächen.

Lecoq de Boisbaudran (1) hat in weiterer Ausführung Seiner (2) Versuche über die Krystalltypen, welche übersättigte einfache oder gemischte Lösungen von Sulfaten der Zusammensetzung  $RO \cdot SO_3$  liefern können, die Krystalle mit  $6HO$  näher untersucht. Von diesen kennt man zwei Arten: 1) das quadratische Nickelsulfat, und 2) das schief-prismatische Kobaltsulfat und Magnesiumsulfat.

Krystall-  
typen aus  
übersättigten  
Lösungen.

(1) Compt. rend. LXVI, 497; Bull. soc. chim. [2] IX, 191. —  
(2) Jahresber. f. 1867, 152.

Krystall-  
typen aus  
übersättigten  
Lösungen.

Lecoq de Boisbaudran hat bei gewöhnlicher Temperatur aufser diesen drei Salzen folgende dargestellt, welche sich auf die von ersteren vertretenen beiden Krystalltypen beziehen :

Kupfersulfat	mit 6 Aeq. Wasser,	quadratisch
Zinksulfat	" " " "	"
Magnesiumsulfat	mit 6 Aeq. Wasser	"
Nickelsulfat	" " " "	klinorhombisch
Eisensulfat	" " " "	"

Aufserdem die gemischten Sulfate :

Kupfersulfat	1}	mit 6 Aeq. Wasser, quadratisch	
Zinksulfat	1}		
Kupfersulfat	1}	" " " "	quadratisch und klinorhombisch
Nickelsulfat	2}		
Eisensulfat	2}	" " " "	klinorhombisch.
Nickelsulfat	3}		

Aufser den Sulfaten mit 7 Aeq. Wasser, welche ortho- oder klinorhombisch sind, besteht also noch ein zweiter Fall von Isodimorphismus, denn die Sulfate von Nickel, Zink und Magnesium krystallisiren in zwei unvereinbaren, wechselseitig sich unter Umwandlung zerstörenden Formen mit 6 Aeq. Wasser. Lecoq de Boisbaudran bespricht noch die Entstehung und Haltbarkeit der einzelnen Krystalle, ihre Verwandlung in einander und in solche mit 7 Aeq. Wasser.

Absorption  
von Gasen  
durch Kohle.

R. Angus Shmith (1) hat frühere (2) Beobachtungen über die Absorption von Gasen durch Kohle fortgesetzt und gefunden, dass die Volume der absorbirten Gase vielfache nach ganzen Zahlen von demjenigen des absorbirten Wasserstoffs seien, wie folgende Zahlen zeigen :

Wasser- stoff	Sauer- stoff	Kohlen- oxyd	Kohlen- säure	Sumpf- gas	Salpetrige Säure	Schweflige Säure	Luft	Stick- stoff
1	7,99	6,03	22,05	10,01	12,90	86,95	40,068	4,27 *)

\*) Wahrscheinlich ist diese Zahl zu niedrig, da immer etwas Stickstoff in der erhitzten Kohle bleibt.

Dieselben sind Durchschnittswerthe von vielen, in einzelnen Fällen beträchtlich von einander abweichenden Beobachtungswerthen.

John Hunter (1) hat Seine früher (2) beschriebenen Versuche über das Absorptionsvermögen von Cocosnufskohle für Dämpfe fortgesetzt und dieselben auch auf die Dämpfe von Mischungen solcher Flüssigkeiten ausgedehnt, für welche die Dampfabsorption schon bekannt war. Nachstehende Tabelle giebt die Mittelwerthe der unter sich nahestehenden Temperatur- und Druckverhältnissen erhaltenen Versuchsergebnisse. Es bezeichnet Z die Zahl der angestellten Versuche; V die mittlere Zahl der Dampfvolume, welche von einem Volum Cocosnufskohle bei den während der Versuche stattfindenden Temperaturen und Drucken absorbiert wurden; T das Mittel der Temperaturen zu Anfang der Versuche, T' dasjenige der nach Beendigung der Absorption beobachteten Temperaturen; P das Mittel der Drucke zu Anfang der Versuche, P' dasjenige der nach Beendigung der Absorption beobachteten Drucke.

Absorption  
von Dämpfen  
durch Kohle.

	Z	V	T	T'	P	P'
Aethylamin . . . . .	3	56,7	186,8°	184,4°	611,8	590,8
" . . . . .	3	91,7	147,9	146,8	674,2	660,9
" . . . . .	4	124,5	100,0	100,0	704,6	688,3
Triäthylamin . . . . .	3	34,5	182,4	182,7	581,2	574,9
Aethyljodid . . . . .	5	36,2	100,0	100,0	697,7	691,8
Methylacetat . . . . .	5	95,9	100,0	100,0	685,2	661,0
Oxaläther . . . . .	3	56,2	194,5	195,5	580,8	576,4
Salicylwasserstoff . . . . .	3	38,3	197,0	197,5	588,7	585,4
Salicylige Säure . . . . .	3	42,9	230,1	229,9	590,7	570,5
Amyljodid . . . . .	4	12,2	161,4	162,3	678,2	676,5
Naphtalin . . . . .	3	80,2	230,2	230,7	595,6	572,3
Campher . . . . .	3	25,3	226,1	226,4	621,6	614,9
Nitrobenzol . . . . .	3	45,6	225,3	225,6	585,3	563,0
Kohlensstoffbismid . . . . .	3	81,7	191,7	191,3	590,3	564,4
Alkohol . . . . .	3	72,9	191,5	191,1	579,1	544,9
Aceton . . . . .	3	52,4	190,0	190,9	562,0	550,2

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 186. — (2) Jahresber. f. 1865, 45; f. 1867, 87.

(1) *Compt. rend.* LXVI, 1005, 1072; *Pogg. Ann.* CXXXV, 372; *Phil. Mag.* [4] XXXVI, 31. — (2) *Vgl. Jahresber. f.* 1865, 20; *f.* 1866, 25; *f.* 1867, 43.

Gesetz der dabei auftretenden Erscheinungen festzustellen. Wärmeaus-  
dehnung  
fester Körper.  
Zuvörderst zeigen alle Beobachtungen übereinstimmend, daß die Erscheinung der Volumsänderung eines Körpers durch die Wärme, sei sie eine Ausdehnung oder eine Zusammenziehung, immer in continuirlicher Weise und mit ganz ähnlicher Regelmäßigkeit wie die Temperaturveränderungen geschieht, so daß dieselben Volume immer constant und identisch denselben Temperaturen entsprechen. Zur Stütze dieser Unveränderlichkeit der Ausdehnungscoëfficienten kann Fizeau im Besonderen zwei mit großer Sorgfalt in dem Zwischenraum eines Jahres an einem und demselben Quarzkrystall angestellte Beobachtungen anführen. Der Krystall lag dabei auf demselben Platindreifuß, der in der Zwischenzeit mehrere hundert Temperaturwechsel von 7° bis 80° C. erlitten hatte. Die beiden Coëfficienten entsprechen der Richtung der Krystallaxe und sind  $\alpha = 0,0000078118$  und  $\alpha = 0,0000078117$ . Nach den Untersuchungen von Fizeau läßt sich auch die Wärmeausdehnung der Krystalle auf entsprechende theoretische Ansichten zurückführen, wie die Fortpflanzung der Wärme und die Fortpflanzung des Lichtes in Krystallen (1); und diese theoretischen Ansichten sind genau von gleicher Natur mit denen, welche die Mathematiker beim Studium der ellipsoïdischen Flächen benutzen. Wie verwickelt die Krystallform auch sei, wie mannigfach die in verschiedenen Richtungen des Krystalls beobachteten Ausdehnungen auch sein mögen, hier selbst Zusammenziehungen, dort Ausdehnungen; so giebt es doch in Wahrheit nur drei primitive, von einander unabhängige Ausdehnungen, welche sich in drei festen, unter sich rechtwinkeligen Richtungen

(1) Nach Untersuchungen von Pape (vgl. diesen Bericht S. 60) wäre hierher auch das Fortschreiten der Verwitterung wasserhaltiger Krystalle zu rechnen, welches Derselbe auf drei auf einander rechtwinkelige, das Verwitterungsellipsoïd bezeichnende Axen, auf die s. g. chemischen Axen bezieht. A. N.



Wärmeaus-  
dehnung  
fester Körper.

äufsern, das sind die drei Ausdehnungsaxen. In jeder anderen Richtung beobachtet man nur die gleichzeitigen Wirkungen dieser drei primitiven Ausdehnungen, welche sich immer individuell äufsern, nach ihren Intensitäten und ihren eigenen Richtungen in constanter Weise für die Längeneinheit. Da alle elementaren Theile des Krystalls unter sich identisch sind, so werden diese Axen nicht durch drei Linien von bestimmter Lage im Innern des Krystalls dargestellt, sondern in Wirklichkeit durch drei rechtwinkelige Systeme von Parallellinien, betrachtet in jedem der inneren Punkte. Um eine Vorstellung von den drei Hauptausdehnungen zu bekommen, denke man sich eine isolirte Kugel in der Materie des Krystalls bei einer gewissen Temperatur. Beim Erhitzen wird sich diese nach ihren verschiedenen Radien ungleich ausdehnen und im allgemeinsten Fall eine ellipsoïdische Gestalt annehmen. Es wird aber immer drei unter sich rechtwinkelige Durchmesser geben, an deren Enden die Verschiebung eines auf der Kugelfläche gelegenen Punktes nach einer radialen Richtung geschieht, d. h. nach der Verlängerung des Radius selbst, ohne seitliche Verschiebung. Diese Richtungen bezeichnen die drei Ausdehnungsaxen. Bezeichnet man nun mit  $D$  den Ausdehnungscoëfficienten für irgend eine Richtung, welche mit den drei Ausdehnungsaxen die gegebenen Winkel  $\delta$ ,  $\delta'$ ,  $\delta''$  macht, und nennt  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  die den drei Axen entsprechenden Ausdehnungscoëfficienten, so hat man folgende Beziehung :

$$D = \alpha \cos^2 \delta + \alpha' \cos^2 \delta' + \alpha'' \cos^2 \delta'', \quad (1)$$

und zugleich die fernere, welche ausdrückt, daß die drei Winkel  $\delta$ ,  $\delta'$ ,  $\delta''$  sich auf drei rechtwinkelige Axen beziehen :

$$\cos^2 \delta + \cos^2 \delta' + \cos^2 \delta'' = 1 \quad (2)$$

Im *kubischen System* ist  $\alpha = \alpha' = \alpha''$ , also nach Gleichung (1)  $D = \alpha (\cos^2 \delta + \cos^2 \delta' + \cos^2 \delta'')$  und hieraus nach Gleichung (2)  $D = \alpha$ . Hierfür folgende Beobach-

tungen, welche die lineare Ausdehnung  $\alpha$  der Längeneinheit bei 40° für eine Temperaturerhöhung von 1° geben: Wärmeausdehnung fester Körper.

	$\alpha$
Fluöspath	lothrecht auf einer octaëdrischen Spaltungsfläche $\left\{ \begin{array}{l} 0,00001911 \\ 0,00001910 \end{array} \right.$
	lothrecht auf einer Würfelfläche (eines anderen Krystals) . . . . . 0,00001910
	lothrecht auf einer Fläche, die 5° geneigt gegen eine Würfelfläche (eines anderen Krystals) geschnitten war . . . . . 0,00001915
Bleiglanz	lothrecht auf einer cubischen Spaltungsfläche . 0,00002014
	lothrecht auf einer künstlichen Octaëderfläche . 0,00002014
Schwefelkies	lothrecht auf einer natürlichen Würfelfläche . 0,00000907
	lothrecht auf einer künstlichen Fläche an einer Gruppe von Krystallen ohne gemeinsame Richtung . . . . . 0,00000908
Rothkupfererz	lothrecht auf einer Fläche des Rhombendodekaëders 0,00000093
	lothrecht auf einer gegen diese rechtwinklige Fläche 0,00000093
	lothrecht auf einer künstlichen Fläche an einer Gruppe von Krystallen ohne gemeinsame Richtung . . . . . 0,00000093

Das gerade prismatische System mit quadratischer Basis und das hexagonale oder rhomboëdrische System bilden rings um eine krystallographische Hauptaxe eine symmetrische Structur dar. Hieraus ist zu schließen, daß eine der Ausdehnungsaxen mit der krystallographischen Hauptaxe zusammenfalle und den beiden anderen darauf senkrecht stehenden gleiche Coëfficienten entsprechen, also  $\alpha' = \alpha''$  sei. Danach geht Gleichung (1) über in  $D = \alpha \cos^2 \delta + \alpha' (\cos^2 \delta' + \cos^2 \delta'')$ ; nach Gleichung (2) ist aber  $\cos^2 \delta' + \cos^2 \delta'' = 1 - \cos^2 \delta = \sin^2 \delta$ ; man hat also  $D = \alpha \cos^2 \delta + \alpha' \sin^2 \delta$  (3). Für irgend eine auf der ersten Axe lothrechte Richtung ist  $\delta = 90^\circ$ ,  $\cos \delta = 0$ ,  $\sin^2 \delta = 1$ ; also  $D = \alpha'$ . Für jede Richtung, welche mit der Axe den Winkel  $54^\circ 44'$  macht, hat man  $\cos^2 \delta = \frac{1}{3}$  und  $\sin^2 \delta = \frac{2}{3}$ ; also  $D = \frac{\alpha + 2\alpha'}{3}$ , d. h. D ist für diese Richtung das Drittel der cubischen Ausdehnung oder die mittlere lineare Ausdehnung und soll deshalb durch  $\alpha^m$  bezeichnet werden.

Wärmeaus-  
dehnung  
fester Körper.

Um dieses theoretische Resultat mit der Erfahrung zu vergleichen, wurden  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  gemessen und dann  $\alpha^m = \frac{\alpha + 2\alpha'}{3}$  berechnet:

	$\alpha$	$\alpha'$	$\alpha''$	$\alpha^m$
Zirkon aus Sibirien (gerades Prisma mit quadratischer Basis) . . . . .	0,0000443	0,0000233	0,0000303	0,0000304
Smaragd (Beryll) (hexagonal) — 0,00000106	—0,00000106	0,00000137	0,00000058	0,00000057
Kalkspath (rhombödrisch) . . . . .	0,00002621	—0,00000540	0,00000514	0,00000507
Quarz (rhombödrisch) . . . . .	0,00000781	0,00001419	0,00001206	0,00001206
Wismuth (rhombödrisch) . . . . .	0,00001621	0,00001208	0,00001346	0,00001334 *)

\*) Dieser Werth wurde mittels der Formel (3) berechnet aus einer Beobachtung, welche normal zu einer natürlichen Fläche des Rhomböders, d. h. bei einem Winkel von  $58^{\circ}24'$  mit der Hauptaxe, den Ausdehnungscoefficienten 0,00001338 ergeben hatte.

In dem System *des geraden rhombischen Prismas* müssen die drei Ausdehnungsaxen parallel liegen zu den drei krystallographischen Axen und ihre Werthe unter sich verschieden sein. Die Formel (1) gilt in ihrer ganzen Allgemeinheit. Setzt man  $\delta = \delta' = \delta''$ , so ist nach Gleichung (2)  $\cos^2 \delta = \frac{1}{3}$ ,  $\delta = 54^{\circ}44'$ ; dann giebt die Gleichung (1)  $D = \frac{\alpha + \alpha' + \alpha''}{3}$ , d. h. D ist das Drittel der cubischen Ausdehnung oder die mittlere lineare Ausdehnung des Krystals und soll deshalb durch  $\alpha^m$  bezeichnet werden. Um dieses theoretische Resultat mit der Erfahrung zu vergleichen, wurden  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\alpha^m$  gemessen und  $\alpha^m = \frac{\alpha + \alpha' + \alpha''}{3}$  berechnet. Als erste Axe wurde diejenige betrachtet, welche mit der Mittellinie des scharfen Winkels der optischen Axen zusammenfällt; als zweite diejenige, welche mit der Mittellinie des stumpfen Winkels der optischen Axen zusammenfällt; als dritte diejenige, welche auf der Ebene der beiden anderen Axen winkelrecht ist:

	$\alpha$	$\alpha'$	$\alpha''$	$\alpha^{\text{lin}}$	$\alpha^{\text{m}}$
Arragonit*) (gerades rhombisches Prisma) . . .	0,00003460	0,00001719	0,00001016	0,00002065	0,00002081
Topas (gerades rhombisches Prisma) . . .	0,00000592	0,00000484	0,00000414	0,00000497	0,00000497

\*) Dieser enthält einige hemitropische Lamellen.

Bezüglich des *Systems des schiefen rhombischen Prismas* Wärmeausdehnung fester Körper. oder des *klinorhombischen Systems* hat Fizeau durch Beobachtungen an einem Gypskrystall, bei dem die durch die vorwaltende (klinodiagonale) Spaltbarkeit so scharf angegebene Symmetrieebene sehr sichere Orientirungen gestattet, gefunden, daß eine auf der Symmetrieebene (dem klinodiagonalen Hauptschnitt) winkelrechte Ausdehnungsaxe vorhanden ist, welche folglich zusammenfällt mit der einer Fresnel'schen Axe optischer Elasticität und mit einer Axe der Wärmeleitung. Die Richtung der beiden anderen in der Symmetrieebene liegenden Ausdehnungsaxen sowie die den drei Axen entsprechenden Ausdehnungscoefficienten hat Fizeau für die monoklinischen Krystalle verschiedener Mineralien aus den in verschiedenen Richtungen beobachteten Ausdehnungswerthen abgeleitet. Da die nähere Bezeichnung der Lage der in die Symmetrieebene fallenden Axen für die verschiedenen Krystalle zu umständlich ist, so sind in folgender Tabelle nur die Ausdehnungscoefficienten aufgeführt, und zwar bezeichnet  $\alpha$  denjenigen, welcher der auf der Symmetrieebene senkrechten Ausdehnungsaxe entspricht. Die Summe der drei Ausdehnungscoefficienten giebt die cubische Ausdehnung, das Drittel dieser die mittlere Ausdehnung. Die gefundenen Werthe wurden großentheils durch besondere Controlversuche bestätigt :

	$\alpha$	$\alpha'$	$\alpha''$	Cub. Ausdehnung
Feldspath { vom Gotthardt .	—0,0000020039	0,00001907	—0,00000148	0,009025971
Adular v. ande- rem Fundort	—0,000002030	0,000019052	—0,000001507	
Epidot . . . . .	0,0000091326	0,00000334	0,00001086	
Augit, im Inneren einige Sprünge enthaltend .	0,0000138560	0,00000273	0,00000791	
Hornblende (Versuche un- sicher) . . . . .	0,000010217	—	—	
Azurit von Chessy . .	0,0000125893	0,00002081	—0,00000098	
Gyps vom Montmartre .	0,0000416340	0,00000157	0,00002933	

Messung der  
Längenaus-  
dehnung  
fester Körper.

J. Müller (1) giebt die Beschreibung, Abbildung und Erläuterung der Anwendung eines Apparats zur Messung der Längenausdehnung fester Körper. An demselben befindet sich ein durch die Ausdehnung des zu untersuchenden Stabes sich drehender Spiegel und diesem gegenüber in verticaler Stellung eine in Millimeter getheilte Scale, deren Spiegelbild mittels eines Fernrohrs beobachtet wird.

Wärmelei-  
tung von  
Flüssig-  
keiten.

A. Paalzow (2) hat Beobachtungen angestellt über das Leitungsvermögen einiger Flüssigkeiten für Wärme, bezüglich dessen Seines Wissens nur die Angaben von Depretz (3) vorliegen. Zu den Versuchen diente ein cylindrisches Glasgefäß von 60<sup>mm</sup> innerem Durchmesser. Dasselbe wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, und obenauf, die Flüssigkeit berührend, ein Kupfer- oder Bleigefäß gesetzt, in welches aus einem kleinen Dampfkessel fortwährend Wasserdämpfe einströmten. Das condensirte Wasser wurde wieder in den Dampfkessel zurückgeleitet. In dem Gefäße wurden seitlich vier horizontale Thermometer in gleichen Abständen angebracht, so daß die Gefäße derselben mit der Axe des cylindrischen Glases zusammenfielen. Die zu untersuchenden Flüssig-

(1) Pogg. Ann. CXXXV, 672. — (2) Pogg. Ann. CXXXIV, 618; Phil. Mag. [4] XXXVI, 469. — (3) Jahresber. f. 1852, 60.

keiten mußten ungefähr 8 bis 10 Stunden erwärmt werden, bis die Thermometer constante Temperaturen  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ ,  $t_4$  zeigten. In folgender Zusammenstellung sind die untersuchten Flüssigkeiten so geordnet, daß das bestleitende vorangeht:

Wärmelei-  
tung von  
Flüssig-  
keiten.

Leitungsvermögen für	
Wärme	Electricität *)
Quecksilber	Quecksilber
Wasser	Schwefelsäure (spec. Gew. 1,25)
Kupfervitriol (conc.)	Kochsalzlösung
Schwefelsäure (spec. Gew. 1,25)	Zinkvitriollösung } conc.
Zinkvitriol (conc.)	Kupfervitriollösung }
Kochsalzlösung (conc.)	Wasser.

\*) Vgl. diesen Bericht bei Paalzow, galvanischer Widerstand von Flüssigkeiten.

Fr. Guthrie (1) hat zur Ermittlung der Wärmeleitung von Flüssigkeiten die letzteren von oben erhitzt ohne sie in Gefäße einzuschließen, damit nicht durch die Leitungsfähigkeit der festen Wände das Ergebniss fehlerhaft werde. Die Flüssigkeiten wurden mittels einer Pipette eingebracht zwischen die beiden, congruente ebene Kreisflächen bietenden und ungefähr 2 bis 3<sup>mm</sup> von einander abstehenden, horizontalen, sehr dünnen Böden zweier kupfernen Gefäße, die sich nach dem Halse hin konisch verengten. Durch das obere Gefäß strömte vermittleis zweier den Kork durchsetzender Röhren Dampf oder warmes Wasser, wodurch dessen Boden auf einer erhöhten Temperatur constant erhalten wurde. Das untere Gefäß diente als Luftthermometer, indem sich an seinen Hals eine längere, in einen Wasserbehälter tauchende Röhre anschloß, deren Wassersäule vermöge der von dem oberen Gefäß durch die adhärirende Flüssigkeit nach dem unteren gehende und die eingeschlossene Luft ausdehnende Wärme herabgedrückt wurde.

(1) Phil. Mag. [4] XXXV, 288.

Wärmelei-  
tung von  
Flüssig-  
keiten.

Die folgende Zusammenstellung giebt für verschiedene Flüssigkeiten den Betrag dieser Herabdrückung in Millimetern, nachdem das obere Gefäß je eine Minute lang auf derselben Temperatur erhalten wurde.

Queck- silber	Wasser	Terpentin- öl	Glycerin	Amyl- jodid	Nitro- benzol	Anilin
833	270	230	216	200	170	170

Jedenfalls hat eine Strahlung durch die Flüssigkeit statt. Ist dieselbe unabhängig von der Beschaffenheit der letzteren, so stellt sich ihr Einfluss dar als eine constante in Abzug zu bringende Gröfse, wodurch die Reihenfolge im Wärmeleitungsvermögen nicht geändert wird. Findet dagegen für jede Flüssigkeit eine ihr eigenthümliche Strahlung statt, so gehört deren Einfluss zur Wärmeleitung, denn Strahlung von Atom zu Atom ist nichts Anderes als Leitung.

Wärmelei-  
tungsfähig-  
keit einaxi-  
ger Krystalle.

V. v. Lang (1) hat die relative Intensität der Wärmeleitungsfähigkeit für eine gröfsere Zahl einaxiger Krystalle bestimmt. Für solche wird diese Eigenschaft durch ein Umdrehungsellipsoid dargestellt, dessen Umdrehungsaxe mit der morphologischen Axe zusammenfällt. Für die angestellten Versuche wurde fast durchgehends folgendermassen verfahren: 1) Von der betreffenden Substanz wurde ein im Inneren möglichst homogener Krystall gewählt und aus demselben mittelst Säge, Messer und Feile eine möglichst dünne Platte parallel der morphologischen Axe hergestellt, wenn nicht etwa schon die natürliche Ausbildung des Krystalls dies überflüssig machte. 2) Durch die Mitte der Platte wurde senkrecht zu ihr mittelst eines s. g. Metallbohrers ein Loch mit einem Durchmesser von 0,6<sup>mm</sup> gebohrt unter besonderen Vorsichtsmafsregeln. 3) Die Platte wurde hierauf auf einer Seite noch etwas abgeschliffen, zuletzt feucht auf einer rauhen Glastafel, und die

(1) Pogg. Ann. CXXXV, 29.

rauhe Seite gleichförmig in möglichst dünner Schicht überzogen mit einer Mischung von Wachs und Terpentin mit einem Schmelzpunkt von beiläufig 40° C., oder bei besser leitenden Krystallen mit etwas härterem Wachs, entweder durch Schmelzung, wenn die Krystalle eine gelinde Erwärmung vertrugen, oder im meistens stattfindenden gegentheiligen Fall durch Einreiben mit Wachs und möglichst gleichförmige mechanische Vertheilung desselben. 4) Durch das Loch wurde eine Nähnadel von passender Dicke eingesteckt und dieselbe durch Einschaltung in einen galvanischen Strom erhitzt, bis die Schmelzung des Wachses bis zum gewünschten Punkt vorgeschritten war, dann der eine Poldraht entfernt und die Nadel noch warm aus der Platte gezogen. 5) Die Messung der Axen der durch das wiedererstarrete Wachs hervorgebrachten Ellipse geschah mit Hülfe eines mit einem Meßtisch versehenen Mikroskops, wobei eine äußerst geringe Vergrößerung angewandt wurde. Nach Untersuchungen von Stefan wird durch die angegebene Beobachtungsmethode nicht die Geschwindigkeit gefunden, mit der sich eigentlich die Wärme fortpflanzt, sondern nur die Schnelligkeit des Vordringens einer gewissen Temperatur. Doch liegen unzweifelhaft wenigstens die Maxima dieser beiden Geschwindigkeiten in demselben Sinne.

Wärmeleitungs-fähigkeit einaxiger Krystalle.

Lang nennt jene Krystalle, die ein verlängertes Wärmeellipsoid besitzen, thermischpositiv und bezeichnet sie mit  $\epsilon_+$ , die Krystalle mit einem abgeplatteten Ellipsoid thermischnegativ und bezeichnet diese mit  $\epsilon_-$ . Bei dieser Benennung ist das Wärmeleitungsellipsoid immer von derselben Art wie die Wellenfläche des außerordentlichen Strahls in einem Krystalle mit gleich bezeichnetem optischen Character.

Die folgende Tabelle giebt für alle bis jetzt untersuchten einaxigen Krystalle das thermische Zeichen und



Wärmeleitungs-  
fähigkeit einaxi-  
ger Krystalle.

den optischen Character. Das Zeichen S deutet auf Beobachtungen von Senarmont (1), M auf eine solche von Matteucci (2). Außerdem ist aufgeführt das für verschiedene Versuche von Lang sich ergebende Verhältniß der Axe der Wärmeleitungsellipse, welche zu der morphologischen Axe parallel läuft, zu der auf letzterer senkrechten Ellipsenaxe.

Substanz	Optischer Character	Wärmeleitungs-fähigkeit	Verhältniß der Ellipsen-axen
<i>Intragonal.</i>			
Rutil $\text{TiO}_2$ . . . . .	+	+	S
Zinnstein $\text{SnO}_2$ . . . . .	+	+	S
Calomel $\text{Hg}_2\text{Cl}$ . . . . .	+	+	S
Ammonium-Kupferchlorid, $\text{AmCuCl}_2 + 2\text{HO}$	—	+	1 : 0,97 1 : 0,94
Magnium-Platincyank, $\text{MgPtCy}_2 + 8\text{HO}$	+	—	0,91 : 1
Phosphors. Kali, $\text{KO}, 2\text{HO}, \text{PO}_5$ . . .	—	—	0,93 : 1
Phosphors. Ammoniak, $\text{KO}, 2\text{HO}, \text{PO}_5$ . .	—	—	0,83 : 1
Arsens. Kali, $\text{KO}, 2\text{HO}, \text{AsO}_5$ . . . .	—	—	0,90 : 1
Arsens. Ammoniak, $\text{AmO}, 2\text{HO}, \text{AsO}_5$ . .	—	—	0,89 : 1
Schwefels. Nickeloxyd, $\text{NiO}, \text{SO}_2 + 6\text{HO}$	—	—	0,86 : 1
Idokras . . . . .	—	—	0,88 : 1
Essigs. Kupferoxydkalk, $\text{CaO}, \text{CuO}, 2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2 + 8\text{HO}$ . . .	+	+	0,84 : 1
Harnstoff, $(\text{CO})_2\text{H}_4\text{N}_2$ . . . . .	+	+	0,96 : 1 0,91 : 1
			1 : 0,88 1 : 0,93 1 : 0,92 1 : 0,91 1 : 0,89 1 : 0,87 1 : 0,96 1 : 0,85 1 : 0,93

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 101 und f. 1850, 63. —

(2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 54.

Substanz	Optischer Character	Wärme- leitungs- fähigkeit	Verhältnisse der Ellipsen- achsen	Wärmelei- tungsfähig- keit einaxi- ger Krystalle.
<i>Hexagonal.</i>				
Wismuth . . . . .		19	M	
Hämatit, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .		19	S	
Korund, $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	+	19	S	
Quarz, $\text{SiO}_2$ . . . . .	+	19	S	
Kalkspath, $\text{CaO}, \text{CO}_2$ . . . . .	—	19	S	
Kalium-Cadmiumchlorid, $\text{KCdCl}_2$ . . . . .	+	19		1 : 0,96
Ammonium-Cadmiumchlorid, $\text{AmCdCl}_2$ . . . . .	+	19		1 : 0,91
Nickel-Kieselfluorid, $\text{NiSiF}_6 + 6 \text{HO}$	+	19		1 : 0,92
		19		1 : 0,96
		19		1 : 0,90
$\text{FeK}_2\text{Cy}_6 + \text{NaO}, \text{NO}_2 + \text{KO}, \text{NO}_2^1)$ . . . . .	—	19		0,92 : 1
		19		0,97 : 1
		19		0,90 : 1
		19		66 : 66
		19		69 : 67
		19		79 : 72
		19		77 : 66
Unterschwefels. Kalk, $\text{CaO}, \text{S}_2\text{O}_8$ . . . . .	—	19		75 : 77
		19		70 : 67
		19		78 : 78
		19		74 : 67
		19		73 : 70
		19		65 : 65
		19		140 : 140
		19		52 : 52
		19		58 : 51
		19		67 : 67
		19		56 : 55
		19		80 : 76
		19		90 : 93
		19		90 : 91
		19		80 : 80
Unterschwefels. Bleioxyd, $\text{PbO}, \text{S}_2\text{O}_8$ . . . . .	+	19		86 : 86
		19		88 : 90*
		19		117 : 117
		19		75 : 75
		19		71 : 74*
		19		89 : 95
		19		76 : 80*
		19		64 : 66 *
		19		77 : 81
		19		85 : 92
Beryll . . . . .	—	19	S	
Turmalin . . . . .	—	19	S	

<sup>1)</sup> Vgl. bezüglich dieser Verbindung Jahresber. f. 1866, 387.<sup>2)</sup> Die besten Versuche sind die besser scheinenden.

Nach vorstehender Tabelle erhalten in der Mehrzahl der Fälle (17 von 24) die Wärmeleitungsfähigkeit und der optische Character eines Krystalls dasselbe Zeichen.

Chemische  
und thermi-  
sche Axen  
der klinomet-  
rischen  
Systeme.

C. Pape (1) hat Seine früheren (2) Untersuchungen, welche für wasserhaltige Krystalle auch der klinometrischen Systeme ein der Verwitterungsoberfläche entsprechendes rechtwinkeliges Axensystem ergaben, auch auf den zwei- und eingliedrigen Gyps ausgedehnt, und ferner für diesen wie für den ein- und eingliedrigen Kupfervitriol die Uebereinstimmung der chemischen Axen, d. h. der Axen des Verwitterungsellipsoids, mit den thermischen Axen erkannt.

Für die schwierigere Verwitterung des Gypses wurde das bei den früher untersuchten Salzen benutzte einfache Luftbad in Verbindung mit einem konisch geformten Oelbade angewandt, um die nöthige höhere Temperatur mit Sicherheit lange Zeit constant erhalten zu können. Der Wasserverlust beginnt bei etwas weniger als 100° C. In den Resultaten der ausgeführten Messungen der Verwitterungsellipsen sieht Pape den vollkommenen Beweis für das Zusammenfallen der Axen des Verwitterungsellipsoids beim Gyps mit dessen von F. Neumann (3) ermittelten thermischen Axen und hält diese chemischen und thermischen Axen zugleich auch für die naturgemäßen krystallographischen Axen, wofür auch die Einfachheit der Zeichen der auf dieselben bezogenen Flächen spreche.

Zur Ermittlung der thermischen Axen des ein- und eingliedrigen Kupfervitriols, dessen Verwitterungserscheinungen Pape früher (4) schon untersucht hat, bediente sich Derselbe eines von C. Neumann (5) entwickelten Verfahrens, das es möglich macht, unter alleiniger Benutzung

(1) Pogg. Ann. CXXXV, 1. — (2) Jahresber. f. 1865, 5; f. 1867, 2. — (3) Pogg. Ann. XXVII. — (4) Jahresber. f. 1867, 2. — (5) Pogg. Ann. CXIV.

der bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Messungen von Krystallwinkeln die Richtung der thermischen Axen, und unter Hinzuziehung der cubischen Ausdehnung des Krystalls innerhalb derselben Temperaturgrenzen auch die Werthe der Ausdehnungen in den thermischen Axen zu bestimmen. Die in den äußerst kleinen Aenderungen von Krystallwinkeln selbst bei beträchtlichen Temperaturunterschieden gelegene Schwierigkeit der experimentellen Durchführung erscheint beim Kupfervitriol noch dadurch vergrößert, daß wegen seiner leichteren Zersetzbarkeit selbst unter Benutzung möglichst niedriger Anfangstemperaturen eine Temperaturdifferenz im günstigsten Falle von nur etwas über 60° C. zur Verfügung steht. Aus den erhaltenen Ergebnissen glaubt P a p e jedoch mit Sicherheit auf ein Zusammenfallen der thermischen Axen mit den chemischen schließen zu können und ist ferner der Ansicht, daß mit beiden auch die rechtwinkligen krystallographischen Axen des Kupfervitriols zusammenfallen.

Chemische  
und thermi-  
sche Axen  
der kilnometrischen  
Systeme.

A. Naumann (1) hat den Einfluß der Aenderung der Moleculzahl auf die Wärmeentwicklung bei chemischen Vorgängen für gasförmige Körper abgeleitet, gestützt auf den früher von Ihm (2) erhaltenen Satz, daß die Ausdehnungswärme zur Molecularbewegungswärme in dem constanten Verhältniß von 2 : 3 stehe. Bezeichnet  $m'$  die durch die chemische Umsetzungsgleichung gegebene Zahl und  $T'$  die absolute (von — 275° C. an gezählte) Temperatur der vor,  $m''$  die Zahl und  $T''$  die absolute Temperatur der nach einer chemischen Umsetzung vorhandenen Molecule, so ist die durch Aenderung der Zahl und der Temperatur der Molecule entwickelte Wärmemenge  $A_{\text{ent}} = 3 (m' T' - m'' T'')$  Wärmeeinheiten. Unter der vereinfachenden Voraussetzung, daß die Anfangs- und

Wärmeent-  
wicklung  
durch Aende-  
rung der  
Moleculzahl.

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 295. — (2) Jahresber. f. 1867, 61.

die Endtemperatur gleich der Umsetzungstemperatur, also  $T' = T'' = T_u$  sei, ist die durch Aenderung der Moleculzahl entwickelte Wärmemenge  $A_u = (m' - m'') \cdot 3 T_u$  Wärmeeinheiten. Naumann hat betreffende Zahlenwerthe z. B. für dissociationsfähige Körper berechnet, für welche sich aus hinreichend vorliegenden Dampfdichtebestimmungen die Zersetzungstemperatur (1)  $T_u$  ableiten läßt. Ferner giebt Derselbe für die Aenderung der Moleculzahl und die daraus entspringende Wärmeentwicklung bei vollständiger Verbrennung durch Sauerstoff Ausdrücke, welche je für sämtliche Glieder derselben homologen Reihe gelten.

Intramoleculare Verbrennungswärme.

L. Hermann (2) hat die intramoleculare, d. h. nur von der Atomumlagerung herrührende, Verbrennungswärme  $W$  für 1<sup>te</sup> chemischer Verbindungen aus der von Favre und Silbermann gefundenen totalen  $V$ , welche auch durch die intermolecularen Beziehungen beeinflusst wird, abgeleitet nach der Formel  $W = V + \frac{a_1 - a_2}{m} \cdot 576,6 + L_v - L_c$ , worin  $L_v$  die Verdampfungswärme der nicht gasförmigen Ingredienzien,  $L_c$  die Condensationswärme des gebildeten Wassers bei 15°,  $m$  das Moleculargewicht der Substanz,  $a_1$  die Anzahl der Molecule auf der Productenseite,  $a_2$  dieselbe auf der Ingredienzienseite der Verbrennungsgleichung. Vorstehender Ausdruck setzt strenge genommen voraus, daß die specifischen Wärmen der Producte und Ingredienzien in Gasform gleich (3) sind. Die Gröfse  $L_v$  wurde, wo

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 85. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, 18, 84; ausführlicher im Chem. Centr. 1869, 529, 545; Zeitschr. Chem. 1869, 472. — (3) Der Meinung Hermann's, daß die Annahme, die spec. Wärme eines Gases sei gleich der Summe der spec. Wärmen seiner Elemente, annähernd gelte für so hohe Temperaturen, daß die Dämpfe den Zustand vollkommener Gase annehmen, widerspricht z. B. die Thatsache, daß sich für die spec. Wärme des Wasserdampfs aus den spec. Wärmen seiner dem vollkommenen Gasezustand äußerst nahe kommenden Bestandtheile Wasserstoff und Sauerstoff die Zahl 0,57 berechnet,

sie nicht experimentell bekannt war, aus der ungefähren Regel abgeleitet, daß die latenten Wärmen der Dämpfe ihren Dichtigkeiten umgekehrt proportional sind, und als Grundlage der Berechnung für eine Substanz diene stets die latente Wärme einer möglichst nahestehenden; die Schmelzwärmen fester Substanzen, welche bei dem hohen Atomgewicht derselben vermuthlich sehr klein sind, mußten ganz vernachlässigt werden. Mit den so abgeleiteten Werthen hat Hermann ferner auf theoretische Annahmen über die durch Atomumlagerung bedingte Wärme gegründete Berechnungsergebnisse verglichen, worauf wir hier nicht näher eingehen können.

P. A. Favre (1) beschreibt ein Calorimeter, mit welchem er eine neue Reihe thermochemischer Untersuchungen leichter und schneller auszuführen gedenkt. Dasselbe bildet eine Vereinigung der beiden früher von Favre und Silbermann benutzten Calorimeter, des Wassercalorimeters (2) für lebhafte Verbrennungen und des thermometerähnlichen Quecksilbercalorimeters (3). Der neue Apparat ist das Quecksilbercalorimeter mit der Besonderheit, daß er eine gewisse Wassermenge enthält, welche die bei lebhaften Verbrennungen entwickelte Wärme unmittelbar aufnimmt und sie zu dem das Wasser umgebenden Queck-

Neues Calorimeter.

während dieselbe nach Regnault's (vgl. Jahresber. f. 1863, 84 und Mém. de l'acad. des sciences de l'instit. de France 1862, t. XXVI, p. 178) Untersuchungen schon zwischen 120 und 220° nur 0,48 beträgt und für höhere, dem vollkommenen Gasszustand näher bringende Temperaturen nur abnehmen kann, da im vollkommenen Gasszustand für Ueberwindung der wechselseitigen Anziehung der Molecule keine Wärme mehr verbraucht wird. Nach der im vorigen Artikel dieses Berichts S. 61 angezeigten Abhandlung ergibt sich auch aus theoretischen Gesichtspunkten, daß im vollkommenen Gasszustand die spec. Wärmen der Ingredienzien und der Producte nur dann gleich sein können, wenn durch den chemischen Vorgang sich die Molecülzahl nicht ändert, und leitet sich zugleich der Zahlenwerth für die Aenderung der spec. Wärme aus der Aenderung der Molecülzahl ab. A. N. — (1) Compt. rend. LXVI, 788. — (2) Jahresber. f. 1852, 17. — (3) Jahresber. f. 1853, 11.

Neues Calori-  
meter.

silber weiter leitet, so daß die Wärmewirkung erkannt wird an dem Stand der Quecksilbersäule in der calibrirten Röhre. An dem Deckel und in der Mitte befindet sich eine 6 Liter Wasser fassende Muffel, welche das Wassergefäß des alten Calorimeters für lebhafte Verbrennungen ersetzt. Der Verbrennungsraum, seine Träger und der mechanische Rührer sind in allen Stücken denselben Theilen des erwähnten alten Calorimeters ähnlich und an dem umhüllenden Kasten befestigt, welcher Watte oder Schwanenpelz enthält, um die Masse des Apparats vor den Temperaturschwankungen der Umgebung zu schützen. Im Boden der Wassermuffel, deren innere Fläche gegen Oxydation durch eine dünne Firnißschicht geschützt ist, befindet sich an der tiefsten Stelle in der Mitte ein Loch für den leichten Ausfluß des Wassers durch eine eiserne Röhre, welche die gußeiserne, das Quecksilber enthaltende Umhüllung durchsetzt, unten am schützenden Kasten hervorkommt und in einen Hahn endigt. Die Verbrennung wird in der früher (1) beschriebenen Weise ausgeführt. Die meisten Körper lassen sich direct verbrennen, andere gelöst in einer verbrennlichen Flüssigkeit, wieder andere gemischt mit einem leicht verbrennlichen Körper von bekannter Wärmewirkung; in noch anderen Fällen kann man die Verbrennungswärme bestimmen mit Hülfe einer comburirenden Substanz, wie chlorsaures Kali, dessen Wärmewirkung schon von Favre (2) untersucht ist. Damit der neue Apparat zu mehreren Zwecken und besonders auch nach Wegnahme des Wassers aus der Centralmuffel ausschließlich als Quecksilbercalorimeter dienen könne, sind am Umfang des Deckels sieben Muffeln von getriebenem Eisen in verticaler Stellung angebracht zur Aufnahme von Glasröhren für Reactionen auf nassem Wege oder für verschiedene Operationen, welche mit Hülfe der galvanischen Säule ausgeführt werden.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 18. — (2) Jahresber. f. 1853, 23.

Das Instrument besitzt den niedersten Grad seiner Empfindlichkeit, wenn die Centralmuffel die ganze Wassermenge enthält, was z. B. für lebhaftere Verbrennungen grösserer Mengen organischer Substanzen nöthig ist. Dagegen kommt dem Instrument der höchste Grad seiner Empfindlichkeit zu, wenn die Muffeln vollständig wasserleer sind, was erforderlich ist beim Arbeiten mit Gasen; es dient dann die in Betracht kommende Wärme einzig und allein zur Erwärmung und folglich zur Ausdehnung der Metalltheile des Apparats. Dem Instrument läßt sich jeder zwischenliegende Grad von Empfindlichkeit geben, indem man mehr oder weniger Wasser in die Centralmuffel oder selbst in die Muffeln des Umfangs bringt.

Neues Calorimeter.

Selbstverständlich ändert sich der durch die Länge einer Quecksilbersäule in der Calorimeterröhre auszu-drückende Werth einer Wärmeeinheit mit den Bedingungen, unter welchen das Calorimeter angewandt wird. Für jede dieser Bedingungen ist dieser Werth vorher festzustellen durch Verdichtung einer bekannten Menge Wasserdampf im Inneren einer Muffel, oder durch Ausföhrung einer Reaction von bekannter Wärmewirkung, wie z. B. durch Verbrennung reiner Kohle (1).

Ein besonderes von Golaz ausgeführtes Quecksilbercalorimeter zählt zehn peripherische Muffeln aufser der grofsen zwölf Liter fassenden Centralmuffel. Es ist für Arbeiten über Gase bestimmt und enthält zur Erreichung einer grofsen Empfindlichkeit nicht weniger als 20 Liter Quecksilber.

P. Kremers (2) stellt unter Zugrundelegung des von Ihm (3) beschriebenen Körpernetzes Betrachtungen an über relative Wärmecapacität der Verbindungen zweiter Ordnung.

Spezifische Wärme fester Körper.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 19. — (2) Pogg. Ann. CXXXIV, 562.  
— (3) Jahresber. f. 1863, 13.



Specifische  
Wärme allo-  
tropher Modi-  
ficationen.

A. Bettendorf und A. Wüllner (1) haben Versuche angestellt über die specifische Wärme allotroper Modificationen. Insbesondere schien es Denselben von Interesse, nach der Kopp'schen Methode (2) die verschiedenen Kohlenformen zu untersuchen, da man einerseits besonders aus Regnault's (3) Versuchen über die specifische Wärme der verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs den Schluss gezogen hatte, daß den allotropen Modificationen derselben Substanz eine wesentlich verschiedene specifische Wärme zukommen könne, und da andererseits Kopp (4) die Ansicht ausspricht, daß allotropen und dimorphen Modificationen derselben Substanz dieselbe specifische Wärme zukomme, Dessen Untersuchungen aber für Graphit eine zu kleine Zahl ergeben hätten. Diese letztere Meinung gründen Bettendorf und Wüllner darauf, daß Kopp keine Correction wegen der Temperatur der Umgebung anbringe, sondern das Temperaturmaximum im Calorimeter die Temperatur der Umgebung immer um nahezu dieselbe GröÙe von 2° C. übersteigen lasse, dabei aber die Anfangstemperatur des Calorimeters fast nie eben so weit unter der Temperatur der Umgebung sei, weshalb bei den Versuchen die Compensation nicht erreicht werde, und die Werthe für die specifischen Wärmen etwas zu klein ausfielen. Dieselben verweisen bezüglich dieses Einflusses der Temperatur der Umgebung auf Versuche Kopp's mit Gaskohle und Graphit, für welche die gefundenen specifischen Wärmen um so kleiner sind, je näher die Anfangstemperatur der Temperatur der Umgebung kommt und je weiter die Endtemperatur von derselben entfernt ist. Um in dieser Hinsicht mit dem einfachen Kopp'schen Verfahren genauere Resultate zu erzielen, wurde der Gang der Temperatur

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 293, im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XIV, 476; Zeitschr. Chem. 1868, 559. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 37. — (3) Berzelius' Jahresber. XXII, 15; vgl. auch Jahresber. f. 1866, 23. — (4) Jahresber. f. 1864, 42.

während der ganzen Dauer des Versuchs von 20 zu 20 Sekunden verfolgt, in derselben Weise, wie es von Neumann und Regnault bei Ihren Versuchen geschah, bis nach erfolgter Abkühlung des eingetauchten Körpers die Temperatur des Calorimeters sich wieder ganz regelmäßig änderte, zum Beweis, daß dasselbe von dem eingetauchten Körper keine Wärme mehr erhalte. Die Temperaturcorrection wurde dann nach der Regnault'schen Methode, wie sie Pfaundler (1) mitgetheilt hat, berechnet. Auf diese Weise ergab sich, daß eine Ausgleichung der von dem Calorimeter aufgenommenen und abgegebenen Wärme nur dann stattfindet, wenn die Anfangstemperatur des Calorimeters um mehr als drei Viertel des Temperaturintervalls, durch welches die Temperatur des Calorimeters steigt, niedriger ist als die Temperatur der Umgebung, indem das Calorimeter schon in den ersten 20 Sekunden mehr als 0,75 der ganzen bei dem Versuch stattfindenden Temperaturerhöhung erhält. Ferner zeigen die angestellten Versuche, daß die gefundenen Werthe im Allgemeinen nicht mehr als höchstens 2 pC. von dem Mittel abweichen.

Specifische  
Wärme alio-  
troper Mod-  
ificationen.

*Specifische Wärmen des Kohlenstoffs :*

		Specifische Wärmen		
		gefunden	im Mittel	nach Regnault
Gas- kohle	{ in der Rothglühhitze mehrfach einem Strom von Bromdampf ausgesetzt, dann gewaschen, ge- trocknet und heftig geglüht; 0,3 pC. Asche liefernd.	0,2047	0,2040	0,20360
		0,2062		
		0,2044		
		0,2042		
		0,2038		
		0,2015		
		0,2047		
		0,2026		
Graphit von Ceylon	{ schöne krystallinische Blättchen, mit Königswasser digerirt, aus- gewaschen, mit starker Fluß- säure erwärmt, getrocknet und bei starker Rothgluth mit Brom- dampf behandelt; 0,74 pC. Asche liefernd.	0,2007	0,1955	0,20187 *)
		0,1948		
		0,1954		
		0,1933		
		0,1934		

\*) Bezüglich neuerer übereinstimmender Versuche Regnault's über die spec. Wärmen verschiedener Graphite vgl. Jahresber. f. 1866, 22.

(1) Pogg. Ann. CXXIX, 113.

Specifische Wärme allo- tropher Modi- ficationen.		Specifische Wärmen		
		gefunden	im Mittel	nach Regnault
Hoch- ofen- graphit	{ schöne glänzende Blättchen, durch abwechselndes Erhitzen mit Salz- säure und Kalilauge von Schlacke befreit und dann wie der natür- liche Graphit behandelt.	0,1952 0,1963 0,1969	0,1961	0,19704
Diamant	{ etwa 60 kleine geschliffene Dia- manten, welche zusammen 1,2645 Grm. wogen.	0,1455 0,1483 0,1506 0,1488 0,1512 0,1422		
				0,14687

Bettendorf und Wüllner schlossen aus diesen Versuchen, daß in der That den verschiedenen Formen des Kohlenstoffs wesentlich verschiedene specifische Wärmen zukommen, und daß nicht, wie Kopp (1) annimmt, die Benetzungswärme der porösen Formen des Kohlenstoffs die specifische Wärme derselben so groß erscheinen lasse; denn in Ihren Versuchen falle diese Benetzungswärme vollständig fort, da die Graphite im Wasser erwärmt wurden.

*Specifische Wärmen des Arsens:*

		Specifische Wärmen	
		gefunden	im Mittel
Krystallisir- tes Arsen	{ käufliches Arsen 8 mal im trockenen gereinigten Wasserstoffstrome um- sublimirt und zuletzt noch einige Zeit bis zur Sublimationstempere- ratur erhitzt; spec. Gew. 5,727 bei 14° C.	0,0844 0,0839 0,0846 0,0818 0,0821 0,0815 0,0887 0,0825 0,0828	0,0830 *)
Amorphes Arsen **)	{ in der vorhin angegebenen Weise gereinigtes Arsen wurde in einer luftleeren Röhre bei möglichst niedriger Temperatur sublimirt; das Sublimat zeigte Steinkohlenfarbe, Glanz und Bruch und das spec. Gew. 4,710 bei 14°.	0,0750 0,0722 0,0743 0,0754 0,0786 0,0791	

Die durch Striche getrennten Zahlen beziehen sich auf verschiedene Präparate.

\*) Regnault hat den Werth 0,0815 gegeben und Pape (Jahresber. f. 1865, 27) aus Versuchen von Neumann den Werth 0,0821 abgeleitet. — \*\*) Vgl. Bettendorf, Jahresber. f. 1867, 252.

Der Unterschied zwischen den beiden specifischen Wärmen des Arsens übersteigt so weit die bei diesen Versuchen möglichen Fehler, daß, ganz entgegen sonstigem Verhalten, zweifellos die amorphe, specifisch leichtere Modification eine merklich kleinere specifische Wärme besitzt, als die krystallisirte.

Specifische  
Wärme allo-  
troper Modi-  
ficationen.

*Specifische Wärmen des Selen :*

		Specifische Wärmen	
		gefunden	im Mittel
Krystallini- sches Selen	a) Selenige Säure wurde mit zweifach-schweflgs. Kali behandelt, das gefällte prächtig rothe amorphe Selen sorgfältig ausgewaschen und dann eine Woche lang im Trockenkasten eines Dampfapparates erhitzt. Das Selen erschien dann als eine grauglänzende krystallinische Masse vom spec. Gew. 4,797 bei 20°.	0,0851	0,08404
		0,0840	
		0,0834	
		0,0846	
		0,0841	
		0,0828	
		0,0850	
		0,0870	
	b) Das aus einer Lösung von Selen in Kalilauge unter Luftzutritt in kleinen stark glänzenden Krystallen abgeschiedene Selen wurde mit salzsäurehaltigem und nachher mit reinem Wasser sorgfältig ausgewaschen und mehrere Tage im Trockenkasten eines Dampfapparates getrocknet; das spec. Gew. ist 4,808 *).	0,0829	0,08399
		0,0825	
Amorphes Selen	Durch tropfenweises Einfallenlassen von geschmolzenem reinem Selen in kaltes Wasser wurden tief-schwarze glänzende Körner erhalten.	0,0842	0,08399
		0,0838	
		0,0836	
		0,0847	
		0,0835	
		0,0952	
		0,0958	
		0,0950	
		0,1104	
		0,1147	

\*) Nach Hittorf, Jahresber. f. 1861, 219.

Das amorphe Selen beginnt schon zwischen 40° und 50° C. zu erweichen, so daß die in einem Gläschen durch Wasser auf 50° erwärmten Selenkörner merklich zusammenbacken. Für die drei ersten Bestimmungen der specifischen Wärme des amorphen Selen wurde deshalb nur auf etwa 38° erwärmt. Die nach stärkerem Erwärmen ermittelten zwei letzten Werthe schlossen auch Erweichungswärme in

Specifiche  
Wärme allo-  
tropher Modi-  
ficationen.

sich, und es ist nicht unmöglich, daß auch schon bei den drei ersten Bestimmungen ein beginnendes, nicht direct wahrnehmbares, Erweichen stattgefunden hat. Deshalb kann man aus den Zahlen für die beiden Selen nicht den Schluß ziehen, daß ihre specifischen Wärmen wesentlich von einander verschieden seien.

Bettendorf und Wüllner halten es durch Ihre Versuche über die specifischen Wärmen der verschiedenen Formen des Kohlenstoffs für hinreichend bewiesen, daß verschiedenen Modificationen derselben Substanz eine wesentlich verschiedene specifische Wärme zukommen könne, und daß ferner bei Anwendung aller Vorsichtsmafsregeln und besonders mit Anwendung der Correction für die Temperatur der Umgebung das äußerst bequeme Verfahren von Kopp Resultate liefere, die an Genauigkeit denen, welche nach dem Verfahren von Neumann und Regnault erhalten werden, nicht sehr weit nachstehen.

Spec. Wärme  
der Mischun-  
gen von Al-  
kohol und  
Wasser.

A. Dupré und F. J. M. Page (1) haben die specifischen Wärmen verschiedener Mischungen von Alkohol und Wasser untersucht. Den Berechnungen der specifischen Wärmen aus den nicht mitgetheilten unmittelbaren Versuchsergebnissen legen die genannten Forscher die den beiden angewandten Methoden entsprechenden Sätze zu Grunde: daß einerseits die Temperaturerhöhungen gleicher Mengen verschiedener Flüssigkeiten, welche beim Einbringen desselben auf dieselbe Temperatur erwärmten Metallgewichtes hervorgebracht werden, umgekehrt proportional den specifischen Wärmen der Flüssigkeiten sei; und daß andererseits bei der gewöhnlich angewandten Methode die Temperaturerhöhungen eines Wassercalorimeters, welche durch Einbringung (gleicher Mengen) verschiedener (auf dieselbe Temperatur) erhitzter Flüssigkeiten hervorgebracht werden, direct proportional den specifischen Wärmen der Flüssig-

(1) Phil. Mag. [4] XXXV, 464; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 386.

keiten sind. Inwieweit die Anwendung dieser unrichtigen Sätze Ergebnisse liefert, welche als Annäherungen zugelassen werden könnten, läßt sich beim Mangel näherer Angaben nicht beurtheilen, weshalb die berechneten Werthe hier nicht aufgeführt werden, aus denen übrigens Dupré und Page u. a. den Schluss ziehen, daß die specifischen Wärmen der Mischungen von Alkohol und Wasser bis zu 36 pC. Alkoholgehalt aufwärts höher sind als die specifische Wärme des Wassers selbst.

J. Moutier (1) stellt unter Bezugnahme auf Untersuchungen von Hirn und auf eine eigene frühere Arbeit unter anderen den Satz auf, daß die absolute Wärmecapazität eines Körpers in vollkommenem Gaszustand  $\frac{2}{3}$  der specifischen Wärme bei constantem Druck beträgt und daß  $\frac{1}{3}$  der letzteren für äußere Arbeit verbraucht wird (2).

Specifische  
Wärme voll-  
kommenen  
Gase.

C. Marignac (3) hat die bei der Verflüchtigung des Salmiaks verbrauchte Wärme bestimmt, von der Betrachtung ausgehend, daß wenn die Verflüchtigung in einer einfachen Aenderung des Aggregatzustandes bestehe, dabei nur eine ähnliche Wärmemenge absorbiert werden könne, wie bei derselben Zustandsänderung anderer Verbindungen; wenn sie dagegen von einer mehr oder weniger vollständigen chemischen Zersetzung begleitet wäre, eine viel beträchtlichere Wärmemenge erfordert werden müsse, welche nur wenig verschieden von der bei der chemischen Vereinigung von Ammoniakgas und Chlorwasserstoffsäure sich entwickelnden sein könne. Zur Messung diente ein massiver gußeiserner Cylinder, in welchen symmetrisch um die Axe drei Aushöhlungen gebohrt waren, die eine für ein Luftthermometer, die beiden anderen für die zu verflüchtigende Substanz. Der vorher zur Rothgluth erhitzte Cylind-

Latente Ver-  
flüchtigungs-  
wärme des  
Salmiaks und  
Dissociation.

(1) Compt. rend. LXVI, 344. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1867, 58 bis 63. — (3) Compt. rend. LXVII, 877; N. Arch. ph. nat. XXXIII, 169; Bull. soc. chim. [2] XI, 225; Instit. 1868, 378; Phil. Mag. [4] XXXVII, 818; Zeitschr. Chem. 1869, 94.

Latente Ver-  
flüchtigungs-  
wärme des  
Salmiaks und  
Dissociation.

der wurde in einen Behälter gebracht, dessen Wände die Wärme möglichst wenig leiteten, so daß die obere Endfläche der Luft ausgesetzt blieb. Die zu verflüchtigende Substanz wurde in dünnen Glas- oder Silberröhrchen in die Höhlungen des Cylinders gebracht, wenn dieser eine bestimmte Temperatur, beispielsweise  $500^{\circ}$ , angenommen hatte, und die Röhrchen wurden wieder herausgezogen, wenn das Thermometer  $420^{\circ}$  zeigte. Andererseits wurde der Verlauf der Erkaltung des Apparats durch zahlreiche Versuche studirt, bald, indem er keine Substanz enthielt, bald, indem ein Theil seiner Wärme zur Verflüchtigung von Wasser oder eines anderen Körpers verwandt wurde, wodurch man zur annähernden Bestimmung der in jedem einzelnen Falle verbrauchten Wärme gelangte. Auf diese Weise wurde die latente Verflüchtigungswärme für 1<sup>st</sup> Salmiak zu 706 Wärmeeinheiten gefunden unter der grossen Wahrscheinlichkeit, daß der wirkliche Werth zwischen 617 und 818 begriffen sei. Die Grösse dieser Zahl gegenüber den bekannten Verdampfungswärmen verschiedener Verbindungen, sowie ihre Uebereinstimmung mit der Verbindungswärme des Ammoniakgases mit Chlorwasserstoff — nach Favre und Silbermann (1) 743,5 Wärmeeinheiten bei gewöhnlicher Temperatur, würde dieselbe 715 Wärmeeinheiten bei  $350^{\circ}$  betragen — machen es sehr wahrscheinlich, daß der Salmiak bei der Verflüchtigung grossentheils in seine Bestandtheile zerlegt wird (2). Um sicher zu sein, daß die Höhe der gefundenen Zahl nicht der Unvollkommenheit der angewandten Methode zuzuschreiben sei, hat Marignac nach derselben die Verflüchtigungswärme einiger anderen Substanzen bestimmt mit folgenden Ergebnissen. *Quecksilber* : 103 bis 106; diese Zahl ist als ein Maximalwerth zu betrachten, indem ein ansehnlicher Theil des Dampfes sich an der Oeffnung der

(1) Jahresber. f. 1853, 14. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 77, 79.

Röhren verdichtete und in Tröpfchen in's Innere zurückfiel. *Quecksilberchlorür* : 72 bis 131, je nachdem man die Menge des im Inneren der Röhren verflüchtigten, aber an ihrer Oeffnung wieder verdichteten Salzes wieder in Rechnung zieht oder nicht. Diese Schwierigkeit zeigt sich nicht beim *Salmiak*, dessen feine und leichte Dämpfe leicht durch die Luftbewegung fortgerissen werden. *Quecksilberchlorid* : 28 bis 45; diese Zahlen schliessen auch die latente Schmelzwärme in sich. *Schwefelsäure-Monohydrat* : 297 bis 342; die Höhe dieser Zahlen scheint die von Wanklyn und Robinson (1) angenommene Dissociation dieser Säure zu bestätigen; dieselben stimmen mit der Verbindungswärme von Schwefelsäureanhydrid (2) und Wasser überein.

A. Horstmann (3) macht in Bezug auf die von <sup>Dissociations-  
curve.</sup> Pfaundler (4) gegebene und von Naumann (5) weiter ausgebildete Erklärung der Dissociationserscheinungen die Annahme, daß die Curve, welche der von Naumann (6) schon früher angedeuteten graphischen Darstellung der Vertheilung der Temperaturen und somit des Verlaufs der allmähigen Zersetzung entspricht, die Wahrscheinlichkeitscurve sei, und findet zwischen den sonach berechneten und beobachteten Dampfdichten genügende Uebereinstimmung.

A. Naumann (7) hat aus den von Deville und Troost (8) bestimmten Dampfdichten der Untersalpetersäure nach der von Ihm (9) entwickelten Formel die den verschiedenen Beobachtungstemperaturen entsprechenden Procente der Zersetzung berechnet, unter der indess auch durch Salet's (10) Versuche über die Färbung des Untersalpetersäuredampfes bei verschiedenen Temperaturen bestätigten Voraussetzung, daß die bei hinreichend niedriger

Dissociation  
der Unter-  
salpetersäure.

(1) Jahresber. f. 1863, 38. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 31. —  
(3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, 210. — (4) Jahresber. f. 1867, 81. —  
(5) Das. 84. — (6) Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 366. — (7) Ann.  
Chem. Pharm. Suppl. VI, 208. — (8) Jahresber. f. 1867, 177. —  
(9) Das. 84. — (10) Vgl. diesen Bericht bei Untersalpetersäure.



Dissociation  
der Unter-  
salpetersäure.

Temperatur als  $N_2O_4$  aufzufassende Untersalpetersäure bei höherer Temperatur eine theilweise mit steigender Temperatur zunehmende Spaltung in  $NO_2 + NO_2$  erleide. Die folgende Tabelle giebt zugleich Behufs Beurtheilung des Ganges der Zersetzung den je zwei aufeinanderfolgenden Temperaturen entsprechenden Zuwachs der Zersetzung auf eine Temperaturerhöhung von  $10^\circ$  bezogen unter der Annahme, daß zwischen diesen Temperaturgrenzen der Zersetzungs-  
zuwachs der Temperaturzunahme proportional sei :

Temperatur	Dampfdichte der Untersalpeter- säure	Procente der Zersetzung	Zuwachs an Procen- ten der Zersetzung für $10^\circ$ Temperatur- erhöhung
26,7 <sup>o</sup>	2,65	19,96	6,5
35,4	2,53	25,65	8,1
39,8	2,46	29,28	11,0
49,6	2,27	40,04	12,1
60,2	2,08	52,84	18,0
70,0	1,92	66,57	10,4
80,6	1,80	76,61	8,8
90,0	1,72	84,88	4,4
100,1	1,68	89,23	3,1
111,3	1,65	92,67	3,5
121,6	1,62	96,38	1,8
135,0	1,60	98,69	
154,0	1,58		
183,2	1,57		

Die Zahlen der letzten Columne stehen in befriedigender Uebereinstimmung mit dem schon früher (1) von Naumann abgeleiteten Satze (2), daß die gleichen Temperaturunterschieden entsprechenden Zersetzungs-  
zuwächse von der Temperatur des Beginnes der Dissociation an bis zur Zersetzungstemperatur, d. i. bis zur halbvollendeten Zersetzung (welche in vorliegendem Falle ungefähr  $58^\circ$  beträgt) fortwährend zunehmen und von der Zersetzungstemperatur an bis zur Temperatur der Vollendung der Dissociation in

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 84. — (2) Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 366.

ähnlicher Weise abnehmen. Zugleich findet das (scheinbare) Maximum des Ausdehnungscoefficienten des Untersalpetersäuredampfes seine vollständige Erklärung, welches Deville und Troost allerdings „*très-curieux*“ finden mußten, indem Sie eine allmälige, mit der Temperatur wachsende Zersetzung des Untersalpetersäuredampfes in Abrede stellten.

E. Vicaire (1) stellt naheliegende mathematische Beziehungen auf zwischen dem Bruchtheil der bei constantem Druck unverbunden bleibenden Bestandtheile einer Gas Mischung (Wasserstoff- oder Kohlenoxydknallgas) von dissociationsfähigem Umsetzungsproduct (Wasserdampf oder Kohlensäure) und der entstehenden Temperaturerhöhung. Diese Ausdrücke umfassen auch den Fall, daß den sich umsetzenden Gasen noch andere beigemengt sind, und enthalten natürlich die Umsetzungswärme sowie die specifischen Wärmen der Bestandtheile der Gas Mischung und des Umsetzungsproductes. Hierauf wendet sich Vicaire gegen die Annahme, welche Bunsen (2) durch Seine Versuche für bestätigt hält, daß nämlich der besagte Bruchtheil sich nicht stetig, sondern sprungweise mit der Temperatur ändere, so daß stets ein einfaches Verhältniß zwischen dem verbundenen und dem nicht verbundenen Theil der ursprünglichen Mischung umsetzungsfähiger Gase bestehe.

Flammen-  
temperatur und  
Dissociation.

H. Debray (3) hat gefunden, daß die Spannung des von einem wasserhaltigen Salz im Vacuum abgegebenen Wasserdampfes mit der Temperatur sich ändert, aber für eine bestimmte Temperatur constant ist. Kühlt sich das Salz nach dem Erhitzen wieder ab, so vermindert sich die Dampfspannung, weil das verwitterte Salz rasch einen Theil

Dissociation  
wasserhalti-  
ger Salze.

(1) Compt. rend. LXVII, 1848; Phil. Mag. [4] XXXVII, 156. —

(2) Jahresber. f. 1867, 42. — (3) Compt. rend. LXVI, 194; Instit. 1868, 33; Zeitschr. Chem. 1868, 250.

Dissociation  
wasserhalti-  
ger Salze.

des Wassers wieder aufnimmt, und erreicht wieder den Werth, welchen sie bei der nämlichen Temperatur hatte. Ein wasserhaltiges Salz hat demnach für jede Temperatur eine Dissociationstension, deren Maafs die Spannung des bei dieser Temperatur abgegebenen Wasserdampfes ist. Da der Luftdruck keinen merklichen Einflufs auf die Spannung der sich bildenden Wasserdämpfe ausübt, so verwittert ein Salz im unbegrenzten Luftraum, wenn die Spannung seines Dampfes diejenige des Wasserdampfes in der Luft bei der herrschenden Temperatur übertrifft; umgekehrt zieht ein verwittertes Salz Wasser aus der Luft an, wenn die Spannung des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes grösser ist als diejenige des Dampfes, welchen das verwitterte Salz bei derselben Temperatur ausgiebt. Die an der Luft nicht verwitternden wasserhaltigen Salze geben bei gewöhnlicher Temperatur Dampf von geringerer Spannung ab, als die gewöhnliche Wasserdampfspannung in der Luft ist. Das Glaubersalz,  $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 10 \text{HO}$ , zeigt während der ganzen Dauer des Schmelzens bei  $33^\circ$  keine Aenderung der Wasserdampfspannung, eben so verhält sich Soda,  $\text{NaO} \cdot \text{CO}_2 + 10 \text{HO}$ , bei  $34,5^\circ$  und unterschwefligs. Natron mit 5 Aeq. Wasser gegen  $48^\circ$ . Das Schmelzen dieser Salze gleicht dem des Eises, welches nach Gay-Lussac auch ohne Aenderung der Dampfspannung statthat. Besonders bemerkenswerth ist diese Eigenschaft für das Glaubersalz, da dasselbe bei  $33^\circ$  und darüber eine Flüssigkeit liefert, in welcher sich immer eine gewisse Menge wasserfreies Sulfat absetzt. Diese Aenderung der Constitution des Salzes ist demnach nicht durch eine Aenderung in der Dampfspannung bedingt. Das Verwittern der Salze unterscheidet sich durch eine bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit von der Dissociation des kohlens. Kalkes (1), indem die Spannung des von einem verwitternden Salz bei einer bestimmten Temperatur

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 85.

ausgegebenen Wasserdampfes nicht absolut unabhängig von der Menge des in dem Salze zurückgebliebenen Wassers ist. So verhält sich das phosphors. Natron des Handels  $2 \text{NaO}, \text{HO}, \text{PO}_5 + 24 \text{HO}$  in der ersten Phase seiner Zersetzung wie eine Verbindung von Wasser mit dem Phosphat  $2 \text{NaO}, \text{HO}, \text{PO}_5 + 14 \text{HO}$ , welches man erhält, wenn man das Salz oberhalb  $30^\circ$  krystallisiren läßt; ist durch Wasserverlust die Zusammensetzung dieses Salzes erreicht, so findet eine Dissociation mit geringerer Dampftension statt. Die angewandten Apparate hat Debray noch nicht beschrieben und von den Zahlenwerthen nur diejenigen für das phosphors. Natron aufgeführt. In der folgenden Tabelle ist neben der Spannung  $f$  des von dem Salz ausgegebenen Wasserdampfes das Verhältniß  $\frac{f}{F}$  dieser Spannung zur Maximalspannung des Wasserdampfes bei derselben Temperatur aufgeführt. Dieses Verhältniß mißt den hygrometrischen Zustand eines begrenzten Raumes, in welchem eine hinreichende Menge des Salzes bei der  $f$  entsprechenden Temperatur verwittert, und scheint auch bei allen anderen Salzen wenigstens unter  $12$  bis  $15^\circ$ , regelmäßig mit der Temperatur zu wachsen.

Temperaturen	Phosphors. Natron			
	mit 14 bis 24 HO		mit etwas weniger als 14 HO	
	$f$	$\frac{f}{F}$	$f$	$\frac{f}{F}$
12,3°	7,4 <sup>mm</sup>	0,694	4,8 <sup>mm</sup>	0,452
16,3	9,9	0,717	6,9	0,500
20,7	14,1	0,776	9,4	0,517
24,9	18,2	0,777	12,9	0,551
31,5	30,2	0,819	21,3	0,618
36,4 *)	39,5	0,877	30,5	0,678
40,0	50,0	0,901	41,2	0,750

\*) Das Salz ist geschmolzen.

Berthelot (1) construirt das Gefäß des von Ihm (2) Bestimmung hoher Temperaturen.

(1) Bull. soc. chim. [2] IX, 455; Ann. chim. phys. [4] XV, 413; Zeitschr. Chem. 1868, 566; Chem. Centr. 1868, 704; Zeitschr. anal. Chem. VII, 464. — (2) Jahresber. f. 1867, 38.

Bestimmung  
hoher Tem-  
peraturen.

beschriebenen Luftthermometers aus Silber und verlängert es durch Ausziehen, ohne Naht, zu einer 2<sup>m</sup> langen Metallröhre, deren innerer Durchmesser geringer als  $\frac{1}{5}$  mm ist. Das Ende dieser Röhre wird mit einer capillaren Glasröhre von demselben inneren Durchmesser verbunden, welche zuerst horizontal gebogen ist, dann lothrecht abwärts geht u. s. w., wie früher. Diese Abänderung des Instruments vermindert seine Zerbrechlichkeit und erleichtert seine Einführung in die Orte, deren Temperatur man bestimmen will, wegen der Biegsamkeit des Silberfadens. Außerdem kann man damit Temperaturen bis nahe an den Schmelzpunkt des Silbers, d. h. bis zu 1000° bestimmen. Zu den früheren festen Punkten kommt noch der Siedepunkt des Cadmiums, doch muß bei Bestimmung derselben das Instrument durch eine lange eiserne Röhre vor den Dämpfen geschützt werden.

Neuer  
Thermoeat.

Fr. Guthrie (1) giebt die Abbildung und Beschreibung einer in die zur Flamme führende Gasleitung einzuschaltenden Vorrichtung, welche es Ihm gestattete, die Temperatur von Wasser innerhalb 0,2° F. 6 Stunden lang constant zu erhalten (2). In dem auf constanter Temperatur zu erhaltenden Raum befindet sich eine Luft enthaltende Glaskugel, an deren unterem Theile eine nach aufwärts zurückgebogene Glasröhre angeschmolzen ist, die den zu erhitzenden Raum durchsetzt und mit dem unten befindlichen Scheitelende eines in die Gasleitung eingeschalteten winkelförmig gebogenen Glasrohres in Verbindung steht. An die von der Luftkugel aufwärts führende Röhre ist oben seitlich ein Glasrohr angeschmolzen, durch welches Quecksilber eingefüllt und dann durch einen beweglichen Stempel geeignet eingestellt wird, um den Durchgang am Scheitel

(1) Phil. Mag. XXXVI, 80. — (2) Bezüglich eines von Bunsen beschriebenen und abgebildeten Thermostaten siehe die im Jahresber. f. 1867, 88 in der Anmerkung verzeichnete Literatur.

des Winkelrohres nach Bedürfnis zu verengen oder zu erweitern. Wird, nachdem der Stempel des Apparates passend eingestellt und letzterer sich selbst überlassen ist, die Temperatur zu hoch, so wird durch die Ausdehnung der Luft in der Kugel das Quecksilber in die Höhe gedrückt, dadurch der Durchgang für das Gas verengt und mithin die Flamme verkleinert. Wird umgekehrt die Temperatur zu niedrig, so zieht sich die Luft zusammen, das Quecksilber sinkt und erweitert den Durchgang für das Gas, wodurch die Flamme gröfser wird. — Um beständiges Rühren in dem auf constanter Temperatur zu erhaltenden Wasser zu vermeiden, ist zur Vertheilung der von unten aufsteigenden Ströme heifsen Wassers ein vielfach durchlöcherter Kegelmantel von Eisenblech mit der Spitze nach unten über dem Boden des Gefäßes auf einem Gestell angebracht.

Neuer  
Thermomet.

G. Magnus (1) hat gefunden, dafs sich das zu Stafsfurt vorkommende Chlorkalium, der Sylvin, für die strahlende Wärme eben so wie das Steinsalz verhalte. Eine sehr klare und durchsichtige, aber einen schwachen Stich in's Röthliche besitzende, 26<sup>mm</sup> dicke Sylvinplatte liefs von der Wärme eines Gefäßes mit kochendem Wasser 76 pC. durch, von der einer Locatelli'schen Lampe etwas weniger, 71,8 pC., vielleicht weil sie einige Tage gelegen hatte. Eine gleich dicke Platte von ganz klarem Steinsalz von Stafsfurt liefs von der Wärmequelle von 100° C. 72,2 pC., von Locatelli's Lampe 79,5 pC. durch. Eine auch 26<sup>mm</sup> dicke Platte von ganz wasserklarem Steinsalz liefs von der Wärme von 100° C. 92,5 pC. hindurch, also ebensoviel wie Melloni (2) für Seine nur 2,6<sup>mm</sup> dicke

Diatherman-  
zie des Syl-  
vin.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 129; Zeitschr. Chem. 1868, 506; Pogg. Ann. CXXXIII, 302; Compt. rend. LXVI, 1802; Instit. 1868, 210, 367; N. Arch. ph. nat. XXXIII, 147; Phil. Mag. XXXVI, 320. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1853, 99, 101; f. 1854, 72.

Platte angiebt. Melloni hat noch ein Steinsalz untersucht, welches nur 62 pC. Wärme durchliefs. Das Staßfurter Steinsalz sowohl wie auch der Sylvin stehen daher in ihrer Diathermansie zwischen den beiden von Melloni untersuchten Steinsalzaorten, doch hatten diese nur 2,6<sup>mm</sup> Dicke, während die von Magnus angewandten Platten zehnmal so dick waren.

Absorption  
der Sonnen-  
strahlen  
durch Luft.

J. L. Soret (1) hat durch Beobachtungen, welche bei kalter und sehr trockener Witterung angestellt wurden, gefunden, daß die Atmosphäre in stärkerem Verhältniß die leuchtenden Strahlen zurückhält als die dunklen Wärmestrahlen, welche von Wasser absorbirt werden. Es entspricht dieses Ergebniß der bekannten Eigenschaft der Atmosphäre, die rothen Strahlen leichter durchzulassen als die brechbarsten.

Wärme-  
spectren.

P. Desains (2) hat nachgewiesen, daß in reinen, aber verschiedenen Wärmequellen entstammenden Spectren verhältnißmäßig schmale Streifen von derselben Breite und derselben mittleren Brechbarkeit verschiedene Eigenschaften haben können. So ist die Absorbirbarkeit durch eine 2<sup>mm</sup> dicke Wasserschicht bei einem Streifen des durch erhitztes Platin erzeugten Spectrums größer als bei dem entsprechenden Streifen des Sonnenspectrums. Diese Thatfache erklärt sich durch die Ergebnisse der Spectralanalyse. Da nämlich ein Streifen des Sonnenspectrums von einer Menge von Linien durchfurcht ist, welche den durch die Sonnen- und Erdatmosphäre absorbirten Strahlen entsprechen, so wird hierdurch die Intensität und Durchgangsfähigkeit desselben nothwendig abgeändert, weil die verschwundenen Strahlen nicht identisch sind mit den gebliebenen, wenngleich sie merklich dieselbe Brechbarkeit besitzen. Bei dieser Gelegenheit hat Desains (3) die Richtigkeit des schon

(1) Compt. rend. LXVI, 810; Phil. Mag. [4] XXXV, 469. —

(2) Compt. rend. LXVII, 297. — (3) Compt. rend. LXVII, 1097.

durch die Thatsache, daß das Maximum der Wärmeentwicklung in dem dunklen Theil der Sonnenspectren liegt, geforderten Satzes, die Verstärkung der Wärmeausstrahlung eines rothglühenden Körpers bei Temperaturerhöhung müsse sich auch auf die dunklen Strahlen erstrecken, durch den Versuch bestätigt gefunden. Desains hat dann ferner für die Spectren verschiedener Wärmequellen — des rothglühenden Platins, einer Gasflamme, einer gewöhnlichen Moderateur-Lampe, einer Lampe nach Bourbouze — Beobachtungen darüber angestellt, wie sich die Wärmewirkung eines Streifens mit der mittleren Brechbarkeit ändert, wie sich ferner die Durchgangsfähigkeit der Strahlen durch einen Schirm von gegebener Dicke ändert mit der mittleren Brechbarkeit, mit der Natur der Wärmequelle und auch der absorbirenden Körper, als welche (in Flussspathtrögen) Wasser, Chloroform, eine Lösung von Jod in Chlorkohlensstoff und Aether in Anwendung kamen.

Wärmespectren.

A. Terquem (1) hat Beobachtungen über die chemische Harmonica angestellt, nach welchen die Verbrennung des Gases außerhalb des von ihm erzeugten aufsteigenden Luftstroms eine Grundbedingung der Erzeugung des Tons ist, die Er folgenderweise erklärt (2): Wie Schrötter (3) annahm, wird durch den aufsteigenden Luftstrom eine unregelmäßige Wechselfolge in der Größe der Flamme veranlaßt wie beim Blasen auf eine Flamme. Dadurch wird nun eine gewisse Periodicität des Lufteintritts in den unteren Theil der tönenden Röhre bedingt, wodurch Schwingungen erzeugt werden, durch deren Zurückprallen an den beiden Röhrenden feste Wellen entstehen, entsprechend den Dimensionen der Röhre und der Natur und Temperatur des in ihr eingeschlossenen Gases. Die Schwingungen in der Röhre wirken auf die Flamme zurück, so daß ihre

Chemische Harmonica.

(1) Compt. rend. LXVI, 1087. — (2) Vgl. Jahresber. für Physik von Fr. Zammerner, f. 1867, 99 bis 101. — (3) Das. 101.



Schwingungen sich in Uebereinstimmung setzen mit den Druckänderungen im Innern der tönenden Röhre.

Electro-  
chemische  
Untersu-  
chungen.  
Electrocapil-  
larwirkun-  
gen.

Becquerel (1) setzt Seine früheren (2) Mittheilungen über die von Ihm als Electrocapillarwirkungen bezeichneten Erscheinungen fort. Um Capillarzweischenräume von überall gleicher Weite herzustellen, werden zwei Glasplatten von geringer Breite übereinander gelegt und durch Fäden oder durch harten mit Schrauben versehenen Caoutchouc zusammengehalten. An dem oberen Ende der senkrecht gestellten Platten ist ein kleines Glasgefäß angekittet, welches die in die Capillarzweischenräume einzuführende Flüssigkeit enthält. Bei einem anderen horizontal liegenden System hat die obere mindestens 1 Centimeter dicke Platte in der Mitte eine cylinderförmige Durchbohrung von 4 oder 5 Millimeter Durchmesser zur Einführung der Flüssigkeit, welche die Capillarzweischenräume beständig erfüllen muß. An diese Oeffnung ist mitunter eine mehrere Centimeter lange Glasröhre angekittet, damit die Flüssigkeitssäule einen mehr oder weniger starken Druck auf die in den Capillarzweischenräumen enthaltenen Antheile ausübe, besonders wenn durch große Annäherung der Platten der Eintritt der Flüssigkeiten erschwert ist. Dieses System ermöglicht eine gleiche gegenseitige Einwirkung der Flüssigkeiten. Endlich wird mitunter zwischen die Platten ein Streifen Filtrirpapier gelegt, wodurch die Vertheilung der Flüssigkeit gleichmäßiger wird. Die Bestimmung der Weite (3) der Capillarzweischenräume sowohl der gespaltenen Röhren

(1) Compt. rend. LXVI, 77, 245, 766, 1066; Instit. 1868, 50, 181, 177, 178; N. Arch. ph. nat. XXXIII, 81; im Ausz. Phil. Mag. XXXVI, 437. — (2) Jahresber. f. 1867, 111. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1867, 113.

oder Gefäße als auch der Glasplattenapparate wurde sehr genau ausgeführt mittels eines von Edmond Becquerel zur Ermittlung des Leitungswiderstandes der in ihnen enthaltenen Flüssigkeiten gegen den Durchgang der Electricität ersonnenen Apparats, welcher einen Rheostat mit flüssiger Säule zur Messung großer Widerstände darstellt und dessen Construction und Anwendung näher beschrieben wird. Der beobachtete Leitungswiderstand wurde verglichen mit demjenigen derselben Flüssigkeit in einer Capillarröhre von bekannter Weite, und hieraus wurden die Dimensionen der Capillarzwischenräume abgeleitet, was nach diesem Verfahren bis für solche von nur einigen Zehntausentel eines Millimeters geschehen kann. Auf diese Weise wurde erkannt, daß wenn die Weite der Capillarzwischenräume nur einige Hundertel eines Millimeters beträgt, die Reduction der meisten Metalle statthat; wenn sie dagegen nur einige Tausentel beträgt, Gold und Silber leicht, die anderen Metalle aber sehr langsam reducirt werden. Die in den beschriebenen Plattenapparaten sich bildenden metallischen Niederschläge üben einen solchen Druck aus, daß, wenn die Bänder nicht reißen, Platten von 2<sup>mm</sup> Dicke zerbrochen werden können. Hiernach läßt sich das Zerspringen oder Bersten von Felsen begreifen, in welchen sich in Folge von Infiltrationen Capillarwirkungen vollziehen. — Die Metallreduktionen finden auch statt, wenn die beiden Lösungen durch Salzwasser oder durch mit Schwefel- oder Salpetersäure angesäuertes Wasser getrennt sind, was nicht ohne Interesse für die Physiologie ist. — Besondere Versuche ließen näher erkennen, daß durch die besprochenen Capillarwirkungen Silber oder Gold von Kupfer, Kupfer von Eisen oder von einer Chromlösung u. s. w. getrennt werden kann. — Wenn man einen Papierstreifen mit einer sehr concentrirten Lösung von saurem schwefels. Eisen tränkt, welche nur Tausentel Kupfer enthält und die beiden Platten ohne die zugehörigen Stücke in eine Lösung von Einfach-Schwefelnatrium

Electrocapil-  
larwirkun-  
gen.

Electrocapil-  
larwirkun-  
gen.

taucht, so lagert sich nach und nach schwarzes Schwefel-  
eisen auf dem Papier ab und auf diesem eine äußerst  
dünne Schicht von metallischem Kupfer, unter vollständiger  
Ausscheidung des letzteren. Das Kupfer wird nicht von  
dem Papier geliefert, denn die Resultate sind dieselben,  
wenn man dieses durch Asbest ersetzt. Ebenso konnte man  
sämtliches Kupfer aus einer Chromchlörlösung wie aus  
Kobalt- und Nickellösungen ausscheiden; aus letzteren  
konnten Kobalt und Nickel ebenfalls metallisch ausgeschie-  
den und Nickel von Kobalt getrennt werden. — Durch  
Befeuchten des Papiers mit einer Lösung von doppelt-  
kohlens. Natron und Einsenken der Platten in eine Lösung  
von Chlorcalcium erhielt man rhomboëdrische Krystalle von  
kohlens. Kalk. Auf ähnliche Weise wurde chroms. Blei  
krystallisiert erhalten, auch basisch-chroms. Eisen und  
chroms. Silber wurden dargestellt (1). Hierbei, wie über-  
haupt bei der Umsetzung zweier Lösungen unter Bildung  
einer unlöslichen Verbindung findet keine Electricitätsent-  
wicklung statt. — Weiter wurden Electrocapillarwirkungen  
hervorgebracht, indem der Papierstreifen ersetzt wurde  
durch Metallplatten, die mit einer befeuchteten unlöslichen  
Metallverbindung bedeckt waren. Wenn man feuchtes  
Zweifach-Schwefeleisen auf einer reinen Kupferplatte zwi-  
schen die zwei Glasplatten bringt und die Ränder verkittet,  
um Luftzutritt zu vermeiden, so wird das Schwefeleisen  
nach und nach zersetzt, metallisches Eisen lagert sich hier  
und da auf der Kupferplatte ab, während sich Schwefel-  
kupfer bildet. Unter denselben Bedingungen erhält man  
mit einer Zinkplatte und frisch dargestelltem, mit destillir-  
tem Wasser befeuchtetem Schwefelkupfer in einem Zeit-  
raum von mindestens einem Jahr auf der Zinkplatte das  
Hydrat dieses Metalls in sehr feinen Nadeln und Halb-

(1) Vgl. über frühere Versuche Becquerel's, unlösliche Körper  
in krystallisiertem oder krystallinischem Zustand zu erhalten, Jahresber.  
f. 1867, 114.

Schwefelkupfer, vorausgesetzt, daß das Wasser nicht verdampft. Mit einer Eisenplatte und grünem kohlen. Kupfer erhält man krystallisirtes Eisensesquioxyd, vielleicht sogar kohlen. Eisen und metallisches Kupfer. — Die Electrocapillarwirkungen können die Bildung verschiedener Producte, wie z. B. der Erdsilicate, zufolge langsamer Einwirkungen veranlassen. Läßt man auf die Oberfläche einer zwischen zwei Glasplatten befindlichen Gypsplatte langsam eine Lösung von kohlen. Kali fließen, so bilden sich nach und nach auf der Oberfläche des Gypses strahlige Gruppen von Krystallnadeln mit abgestumpften Spitzen von den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Apophyllits, des Doppelsilicats von Kali und Kalk. — Für die Zersetzung einer Metalllösung reicht es hin, wenn die Trennung von der Lösung des Schwefelalkalimetalls einfach durch einen Pfropf von Filtrirpapier bewerkstelligt wird, weil ein solcher eine Menge von Capillarräumen in sich schließt, welche als Leiter dienen.

Electrocapil-  
larwirkun-  
gen.

Becquerel theilt ferner Versuche mit, welche die Theorie der, Endosmose, Exosmose und Dialyse in sich begreifenden, Electrocapillarwirkungen anlangen, und leitet dieselben durch eine kurze Geschichte der drei genannten Erscheinungen ein. Er erinnert daran, daß die electricen Ströme wie physikalische Kräfte wirken für die Transporthung von festen Körpern und von Flüssigkeiten von einem Pol zum anderen und wie chemische Kräfte für deren Zersetzung. Becquerel begann damit, den electricen Zustand einer ziemlich großen Zahl von Lösungen bei ihrer Berührung mit Wasser unter bloßer Uebereinanderschichtung oder unter Trennung durch eine poröse Scheidewand zu untersuchen mit Hülfe eines Galvanometers von großer Empfindlichkeit und unter Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln, um die zur Ansammlung der Electricität angewandten Platinplatten vollständig zu depolarisiren. Ohne Mitwirkung dieser Platten und ohne Scheidewand giebt es keinen electricen Strom; mit

Electrocapil-  
larwirkun-  
gen.

Scheidewand und ohne Platten hat man Electrocapillarströme, vorausgesetzt, daß die feuchten Wände der Poren die festen Leiter ersetzen hinsichtlich der Wiedervereinigung der zwei entwickelten Electricitäten. In diesem Fall ist die der positiven Lösung zugekehrte Seite der Scheidewand der negative, die entgegengesetzte der positive Pol. Becquerel faßt die Resultate Seiner bezüglichen Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen: 1) Der durch Berührung zweier verschiedenen, durch eine Scheidewand mit Capillarporen getrennten Lösungen erzeugte Electrocapillarstrom veranlaßt Fortführung in zwei entgegengesetzten Richtungen, auf welche Endosmose und Exosmose zurückzuführen sind. Ueberwiegt die Fortführung in der Richtung des electricischen Stromes, so hat man Endosmose, im entgegengesetzten Fall Exosmose. Stehen die beiden Fortführungen im Gleichgewicht, so hat man weder Endosmose noch Exosmose, indem das Niveau der beiden Flüssigkeiten gleich bleibt, und dennoch findet eine Fortführung gelöster Substanzen statt. Der negative Pol ist die der positiven Flüssigkeit zugekehrte Scheidewandsfläche, die entgegengesetzte, die negative Flüssigkeit berührende Seite ist der positive Pol. 2) Wenn die beiden auf einander einwirkenden Lösungen einen Niederschlag hervorbringen, hat Endosmose nach den vorstehenden Grundsätzen statt. Der Niederschlag setzt sich gewöhnlich krystallinisch auf der positiven Seite der Scheidewand ab. 3) Bei der Erscheinung der Dialyse zwischen zwei Lösungen, von welchen die eine von alkalischer Beschaffenheit Kieselsäure, Thonerde u. s. w., die andere ein Metallsalz enthält, hat Endosmose statt; aber die durch den Strom fortgeführte Kieselsäure oder Thonerde u. s. w. durchdringt die Scheidewand und verbindet sich auf der negativen Seite mit dem Metalloxyd zu krystallinischem Doppel-Silicat oder -Aluminat oder zu einfachem Silicat oder Aluminat.

Becquerel bespricht ferner die Scheidewände, sowohl die organischen, animalischen oder vegetabilischen, als

auch die unorganischen, kieseligen oder thonigen. Je nach den Dimensionen der Poren des Pergamentpapiers oder der Membranen erhält man sehr verschiedene Wirkungen; Endosmose kann übergehen in Exosmose, Filtration und eine einfache Wirkung der Diffusion. Ein gleichförmiges Pergamentpapier ist aus s. g. Berzelius'schem Filtrirpapier zu bereiten. Scheidewände aus thierischer Kohle zeigen bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten. — Weiter wird der Einfluss färbender Materien abgehandelt, welche im Allgemeinen nicht leicht die Scheidewände durchbrechen.

Electrocapill-  
larwirkun-  
gen.

Für die Erklärung der untersuchten Erscheinungen hat man nach Becquerel in Betracht zu ziehen: 1) die Affinitäten; 2) die Capillarität; 3) den Einfluss der Capillarszwischenräume auf die Erzeugung physikalisch und chemisch wirkender Electrocapillarströme, welche hervorgehen aus der Einwirkung der sich berührenden Flüssigkeiten auf einander und vielleicht auf die Scheidewände, ein Einfluss, welchen man bis jetzt nicht gekannt hatte und der häufig Oxydation, Reduction und Ausscheidung dieses oder jenes Elements u. s. w. bestimmt; vielleicht gründet sich hierauf die Wirkung der Gewebe.

Becquerel (1) giebt im Anschluss an vorstehende und frühere (2) Untersuchungen Mittheilungen über die electrocapillaren Diffusionserscheinungen, die Bildung von krystallisirten Oxyden, Oxydhydraten, Silicaten, Aluminaten, und die Diffusionswirkungen zwischen nicht mischbaren Flüssigkeiten. Der angewandte Apparat besteht aus einem eine Metalllösung enthaltenden Gefäße, in welches das mit doppelt gelegtem, aus schwedischem Filtrirpapier bereitetem, Pergament verschlossene Ende einer Röhre oder einer weithalsigen Flasche eintaucht, welche eine alkalische Lösung enthält. Die beiden durch Vermittelung des

Bildung von  
Oxyden,  
Oxydhydra-  
ten, Silicaten,  
Aluminaten  
durch electro-  
capillare Dif-  
fusionser-  
scheinungen.

(1) Compt. rend. LXVII, 1081; Instit. 1868, 386; Zeitschr. Chem. 1869, 134. — (2) Jahresber. f. 1867, 111.

Bildung von  
Oxyden,  
Oxydhydraten,  
Silicaten,  
Aluminaten  
durch electro-  
capillare Dif-  
fusionser-  
scheinungen.

Pergamentpapiers sich berührenden Flüssigkeiten erzeugen einen energischen electrocapillaren Strom, vorausgesetzt, daß die electromotorische Kraft der beiden Flüssigkeiten sehr groß ist. Bei Versuchen mit concentrirten Lösungen von Kaliumaluminat und Chromchlorid erhält man auf der die alkalische Lösung berührenden positiven Oberfläche kleine knollige Absätze oder krystallinische Blätter von Thonerdehydrat, und auf der negativen Oberfläche grüne durchscheinende krystallinisch aussehende Blätter von Chromoxydhydrat. Das Thonerdehydrat scheint, unter einem Mikroskop mit einem System Nicol'scher Prismen betrachtet, aus prismatischen, in Pyramiden auslaufenden Krystallen von doppelter Brechung zu bestehen. Es verliert bei beginnender Rothgluth sein Wasser und die Doppelbrechung unter Beibehaltung des krystallinischen Aussehens, hat die Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{HO}$  und wird beim Behandeln mit siedender Schwefelsäure oder Salzsäure entwässert aber nicht gelöst, während siedende Kalilauge es löst. Es ist hart, ritzt aber nicht das Glas. Ersetzt man das Chromchlorid durch Salzsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, so bilden sich ziemlich rasch auf der positiven Oberfläche durchscheinende krystallinisch aussehende Blätter von  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{HO}$ , welche dem Diaspor entsprechen. Bei Anwendung von Kupfernitrat statt des Chromchlorids erhält man in kurzer Zeit analoge Resultate, nur enthalten die Krystalle von blauem Kupferoxydhydrat häufig solche von Kupfersilicat. Diese Producte bilden sich besonders, wenn die beiden Lösungen concentrirt sind und kein Ueberschuß von Alkali auf der einen Seite und von Säure auf der anderen vorhanden ist. Will man bei diesen Versuchen langsamere Wirkungen haben, so muß man mehrfache Lagen von Pergamentpapier anwenden. Becquerel erklärt diese Erscheinungen durch die Annahme, daß in Folge des bei der Berührung der beiden Lösungen in den Zwischenräumen der Scheidewand entstehenden electrocapillaren Stromes die Lösungen electrochemisch zersetzt

werden; in der alkalischen Lösung wird auf der mit ihr in Berührung stehenden positiven Oberfläche die Thonerde, welche die Rolle einer Säure spielt, abgeschieden, während das die Rolle einer Base spielende Chromoxyd auf der negativen Oberfläche sich absetzt, das Chlor aber an die positive Oberfläche wandert und sich mit dem Kali verbindet. Diese Erscheinungen unterscheiden sich von den von Fremy beobachteten Einwirkungen zweier Lösungen durch eine Scheidewand, wobei die gebildeten Producte einer langsamen doppelten Zersetzung entstammten. Bei Anwendung von Kaliumaluminat und Metallsalzlösungen findet keine Metallreduction statt, weil die electromotorische Kraft geringer ist als diejenige, welche die alkalischen Monosulfüre in Berührung mit sauren Lösungen geben. Lösungen von Zinkoxyd und Bleioxyd in Kali und Kupfernitrat geben ähnliche Erscheinungen, ebenso eine Lösung von Antimonchlorid und eine andere von Kaliumaluminat; die Oxyde scheiden sich krystallinisch ab, die in Kali gelöst auf der positiven, die mit Säure verbundenen auf der negativen Seite. Bei Anwendung von kiesel. Kali statt des Aluminats scheiden sich auf der positiven Oberfläche sehr durchsichtige, Glas ritzende, in Kali lösliche, nicht doppelt brechende Blätter von Kieselsäurehydrat ab, über welche sich allmählig undurchsichtige, von einer gewissen Dicke an nicht mehr zusammenhängende, sondern gallertartige Kieselsäure ablagert. Die dünne durchsichtige Schicht nimmt nach und nach ein opalisirendes Aussehen an, wird aber durch Eintauchen in Wasser wieder durchsichtig und hat Aehnlichkeit mit Ebelmen's Hydrophan. Bei gleichzeitiger Anwendung von Kupfernitrat scheidet sich auf der negativen Seite eine harte, das Glas aber nicht ritzende, blaue Kruste ab, aus welcher man durch Zerreiben und Waschen mit viel Wasser Krystallbruchstücke erhält, die in Form, Verhalten und Zusammensetzung mit dem Dioptas Uebereinstimmung zeigen. Eine Lösung von freiem Alkali statt eines alkalischen Salzes giebt auf der

Bildung von  
Oxyden,  
Oxydhydraten,  
Silicaten,  
Aluminaten  
durch electro-  
capillare Dif-  
fusionser-  
scheinungen.



Bildung von  
Oxyden,  
Oxydhydraten,  
Silicaten,  
Aluminaten  
durch electro-  
capillare Dif-  
fusionser-  
scheinungen.

negativen Seite krystallisirtes Kupferoxydhydrat. Die besprochenen Wirkungen ändern sich je nachdem die Scheidewand mehr oder weniger mit Ausscheidungen überzogen ist und hören bei genügender Dicke der Kruste endlich ganz auf. — Führt man dieselben Versuche bei einer Temperatur von 50 bis 80° aus, so ist die Form der Ausscheidungen eine etwas andere. Taucht man die negative Platte einer Säule von fünf Kupfervitriolelementen in die Kaliumaluminatlösung und die positive in die Chromchloridlösung, so bildet sich in der ersteren überhaupt kein Niederschlag, während in der letzteren sich nicht nur auf der positiven Platte, sondern auch auf der Scheidewand Chromoxydhydrat absetzt. Wechselt man die Pole, so entsteht in der Chromlösung kein Niederschlag, während sich in der alkalischen Flüssigkeit Thonerdehydrat abscheidet.

Becquerel hat noch einen merkwürdigen Fall von Endosmose beobachtet, welcher bei der Berührung von Kalium-Aluminat oder -Silicat und Schwefelkohlenstoff mit und ohne Pergamentpapier eintritt. Ein durch doppelt gelegtes Pergamentpapier geschlossenes Gefäß mit Schwefelkohlenstoff wurde in die Lösung von Kaliumaluminat eingetaucht, so daß das Niveau beider Flüssigkeiten gleich hoch war. Allmählig drang die alkalische Lösung durch die Scheidewand und bildete durch Einwirkung auf den Schwefelkohlenstoff ein auf diesem schwimmendes Sulfo-carbonat, während die Thonerde sich als krystallisirtes Hydrat mit 1 Aeq. Wasser auf der Scheidewand und an den Gefäßwänden absetzte. Dieselben Erscheinungen treten bei Weglassung der Scheidewand auf, wenn man die sich nicht mischenden Flüssigkeiten einfach auf einander schichtet.

Schließlich erklärt Becquerel, daß Er niemals einen electrischen Ursprung der Affinität behauptet habe; Electricität wie Wärme seien Wirkungen der Affinität und würden zu Ursachen chemischer Vorgänge.

Paalzow (1) hat nach einer a. a. O. näher beschriebenen Methode die galvanischen Widerstände untersucht von wässerigen Lösungen von Schwefelsäure, Zink- und Kupfervitriol, schwefels. Magnesia und Salzsäure.

Zusammensetzung der Lösung	Temperatur	Widerstand im Vergleich mit Quecksilber
$\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	15°	96950
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 14 \text{H}_2\text{O}$ . .	19	14157
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 13 \text{H}_2\text{O}$ . .	22	13310
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 499 \text{H}_2\text{O}$ . .	22	184773
$\text{ZnSO}_4 + 33 \text{H}_2\text{O}$ . .	23°	194400
$\text{ZnSO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$ . .	"	191000
$\text{ZnSO}_4 + 107 \text{H}_2\text{O}$ . .	"	354000
$\text{CuSO}_4 + 45 \text{H}_2\text{O}$ . .	22°	202410
$\text{CuSO}_4 + 105 \text{H}_2\text{O}$ . .	"	339341
$\text{MgSO}_4 + 34 \text{H}_2\text{O}$ . .	"	199180
$\text{MgSO}_4 + 107 \text{H}_2\text{O}$ . .	"	324600
$\text{HCl} + 15 \text{H}_2\text{O}$ . .	23°	18626
$\text{HCl} + 500 \text{H}_2\text{O}$ . .	"	86679

Galvanischer Widerstand von Flüssigkeiten.

Minimum

Minimum

Bezüglich des Widerstandes von Gemischen zweier Flüssigkeiten überzeugte sich Paalzow durch besondere Versuche, daß der Widerstand demjenigen der besser leitenden näher liegt. — Ein Zusammenhang zwischen Electricitäts- und Wärmeleitung besteht nicht, wie die in diesem Bericht S. 55 gegebene Zusammenstellung weiterer Versuchsergebnisse von Paalzow zeigt.

K. Lisenko (2) stellt Betrachtungen über Faraday's electrolytisches Gesetz an, deren Inhalt mit früheren von Salet (3) entwickelten Anschauungen zusammenfällt.

Electrolytisches Gesetz.

P. A. Favre (4) hat Seine (5) Untersuchungen über die Wärmevergänge bei Zersetzungen im Kreise der galvanischen Säule fortgesetzt mit dem im früheren Bericht

Wärmevergänge bei der Electrolyse.

(1) Berl. Acad. Ber. 1868, 486. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 282. — (3) Jahresber. f. 1867, 117. — (4) Compt. rend. LXVI, 252 (Pogg. Ann. CXXXV, 300), 470, 1231; LXVII, 1012; Phil. Mag. [4] XXXV, 299; XXXVIII, 310. — (5) Jahresber. f. 1866, 88.

Wärmever-  
gänge bei der  
Electrolyse.

erwähnten Apparat, dessen erstes Calorimeter die electriche Kette und den Rheostaten enthält, wenn man den letzteren einschaltet, um den Leitungswiderstand der Säule, des die Bussole enthaltenden Schließungsbogens und der Voltameter vernachlässigen zu können, und dessen zweites Calorimeter das Voltameter mit der zu zersetzenden Substanz einschließt. Außerdem kann man beliebig das Voltameter auch in eine der Muffeln des die Säule enthaltenden Calorimeters bringen, um die durch die Electrolyse entstandenen Wärmewirkungen unter beiden Umständen zu vergleichen. Wir können hier nicht eingehen auf die Einzelergebnisse der noch nicht abgeschlossenen umfassenden Untersuchung, die mitunter mit dem Einfluß von Nebenumständen sich näher befassen muß, wie solche z. B. durch die ursprüngliche Beschaffenheit der Elemente und ihre eintretenden Veränderungen bedingt sind; sondern müssen uns auf kurze Anführung einiger Resultate und Gegenstände der Untersuchung beschränken. Als allgemeinste Folgerung stellt Favre den Satz auf: Die in den Volta'schen Elementen stattfindenden Phänomene und die im Schließungsbogen (*circuit interpolaire*) erzeugten Wirkungen lassen sich durch Berechnung der zerstörten lebendigen Kräfte und durch die entwickelte Bewegungsarbeit vollständig erklären. — Bei einer in das Calorimeter gebrachten Sme'e'schen Kette bleibt ein bedeutender Theil der durch die chemische Action entwickelten Wärme gezwungen in dem Calorimeter eingeschlossen und kann nicht in dem Schließungsbogen zur Ausübung einer nützlichen Arbeit verbraucht werden. Diese durch etwa 6000 Wärmeinheiten ausgedrückte Wärmemenge, welche in der Säule verschlossen bleibt, wird erzeugt durch den Uebergang des Wasserstoffs aus dem Entstehungszustand in den gewöhnlichen Zustand. — Die Wärmemenge, welche man für die Arbeit der Orientirung der Molecule des Electrolyten reclamiren könnte, ist so gering, daß man sie vernachlässigen kann. — Die Concentration der Flüssigkeiten, die Natur derselben und

der gegenseitige Abstand der in sie eingetauchten Metallplatten üben keinen beträchtlichen Einfluss auf die Wärmevertheilung in der Kette aus und ändern daher auch nicht den Widerstand derselben sehr bedeutend ab. Die Größe der eingetauchten Platten scheint einen merklicheren Einfluss zu haben. — Ferner hat Favre die Erscheinungen bei der Electrolyse von Jod-, Brom- und Chlorwasserstoff näher studirt und die Zahlenwerthe für die verschiedenen in Betracht kommenden Wärmemengen, für die gelieferten Wasserstoffvolumen, für die Versuchsdauer und die Ablenkung der Tangentenbussole in Tabellen zusammengestellt.

Wärmever-  
gänge bei der  
Electrolyse.

Raoult (1) findet, dass der Ueberschuss der Wärme, welche ein Voltameter in dem ganzen Schließungskreis verbraucht, über diejenige, welche sich bei der Wiedervereinigung der durch den Strom getrennten Bestandtheile entwickeln würde, mit steigender Temperatur abnimmt, so dass in Voltametern, in denen sich Wasserstoff oder Sauerstoff entwickelt, dieser bei 100° noch übrige Wärmeüberschuss, den man dem Uebergang des Gases aus dem Entstehungszustand in den gewöhnlichen Zustand zuschreiben darf, 2000 Wärmeeinheiten nur wenig überschreiten kann.

E. Warburg (2) hat — ausgehend von der Beobachtung Geuther's (3), dass bei der Electrolyse concentrirter Schwefelsäure sich anfänglich nur Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung zeige und erst nach einiger Zeit die Schwefelausscheidung beginne, und zwar jenes erste Stadium um so länger anhalte, je niedriger die Temperatur sei — gefunden, dass eine verdünnte Schwefelsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur an der negativen Electrode nur Wasserstoff giebt, sich bei hinreichend erhöhter Temperatur wie concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur

Einfluss der  
Temperatur  
auf die Elec-  
trolyse.

(1) Compt. rend. LXVI, 353; LXVII, 950, 1006. — (2) Pogg. Ann. CXXXV, 114. — (3) Jahresber. f. 1859, 83.

Einfluss der  
Temperatur  
auf die Electrolyse.

verhalte, d. h. gar keinen Wasserstoff, sondern nur Schwefel an der negativen Electrode ausscheide; dass bei gleicher Stromdichte diese mässig gut characterisirte Temperatur für verschiedene reine und blanke Metalle nahe gleich sei; dass dagegen diese Temperatur viel niedriger sei für eine reine Electrode von fein vertheiltem Platin von gleicher Grösse, wie für die übrigen Electroden. So z. B. lieferte bei Anwendung einer aus 300 Vol. käuflicher chemisch reiner Schwefelsäure und 200 Vol. Wasser bestehenden Säure von einem zwischen 190° und 220° liegenden Kochpunkt ein frisch platinirtes Platinblech als negative Electrode bis zu einer Temperatur von 80° die gleiche Wasserstoffmenge wie ein eingeschaltetes Voltameter, zwischen 80° und 90° nahm die Gasmenge ab, es schied sich Schwefel aus und das Gas roch nach Schwefelwasserstoff, bei 90° erhielt man fast nur Schwefel. Eine gleich grosse negative Electrode von blankem Platinblech gab noch bei 130° die gleiche Gasmenge wie das Voltameter, zwischen 130° und 140° eine kleinere nach Schwefelwasserstoff riechende Gasmenge nebst Schwefel und bei 140° nur Schwefel. Verdünntere Säuren erfordern eine höhere Temperatur zur Schwefelausscheidung, bis letztere bei einer aus gleichen Volumen Wasser und Säure bestehenden Flüssigkeit bei einer unter gewöhnlichem Druck erreichbaren Temperatur nicht mehr eintritt. — Angesäuerte Metallösungen, wie Kupfervitriollösung zwischen Kupferelectroden, Goldchloridlösung zwischen Goldelectroden, Chlorbleilösung zwischen Bleielectroden, zeigen ganz entsprechend Abnahme der Wasserstoffentwicklung bei Temperaturerhöhung und beim Schwammigwerden der negativen Electroden.

Zersetzung  
im electri-  
schen Flam-  
menbogen.

F. P. Le Roux (1) hat gefunden, dass die Oxyde der Erdmetalle und der alkalischen Erdmetalle durch den elec-

(1) Compt. rend. LXVI, 1150; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 567.

trischen Flammenbogen zersetzt werden, und erklärt hierdurch das schon von Davy beobachtete allmähliche Verschwinden von Kalk, Magnesia und ähnlichen Oxyden im Flammenbogen. Hält man ein Kalk- oder selbst Kreidestäbchen durch eine leichte Feder in beständiger Berührung mit den beiden Kohlenspitzen, die sich geradezu eingraben, so bemerkt man vermittels eines schwarzen Glases, daß der Bogen durch eine Art leuchtender Wolke ersetzt ist und daß sich ein zuweilen sehr reichlicher weißlicher Rauch entwickelt, manchmal unter kleinen Explosionen. Das Spectroskop zeigt ein unterbrochenes Spectrum mit sehr glänzenden Linien, unter denen man die charakteristischen Calciumlinien erkennt, die aber durch das intensive Licht viel zahlreicher, intensiver und besser begrenzt erscheinen. Strontian verhält sich entsprechend: das Licht färbt sich roth und das Spectrum zeigt die Strontiumlinien. Doch ist das weiße Licht vorwiegend, da das an einzelnen Stellen in Freiheit gesetzte Metall an anderen wieder in Oxyd übergeht, welches weißes Licht ausstrahlt. Le Roux läßt es unentschieden, ob hier eine electrochemische Zersetzung, oder eine Reduction durch die Kohle, oder endlich eine durch die hohe Temperatur veranlafte Dissociation, wie beim Erhitzen des Quecksilberoxyds, stattfindet.

Zersetzung  
im electri-  
schen Flam-  
menbogen.

Pincus (1) hat eine neue electriche Kette construirt, für welche der Electrolyt Chlorsilber ist. In einem Reagirgläschen von 7 bis 8 Zoll Länge und  $\frac{3}{4}$  Zoll Weite, welches mit verdünnter Schwefelsäure oder einer Chlornatriumlösung zu  $\frac{1}{5}$  gefüllt ist, taucht bis zum Boden ein fingerhutartiges kleines Gefäß von dünnem chemisch reinem Silberblech, das etwa einen Quadratzoll Oberfläche bietet und Chlorsilber enthält. Ein durch Glas oder Guttapercha isolirter Leitungsdraht ist an das Silbergefäß gelöthet und ragt durch den

Chlorsilber-  
kette.

(1) Pogg. Ann. CXXXV, 167; Berl. Acad. Ber. 1868, 347; Dingl. pol. J. CXC, 378; (Prioritätsansprüche: Compt. rend. LXVII, 1076).

Chlorsilber-  
kette.

Kork aus dem Gläschen hervor. Ein Stückchen reines amalgamirtes Zink von beliebiger Form und von etwa ein Quadratzoll Oberfläche, an welchem ein durch eine Glasröhre sorgfältig isolirter kupferner Leitungsdraht angelöthet ist, taucht in die Erregungsflüssigkeit und läßt sich, da sein Leitungsdraht in dem Kork verschiebbar ist, leicht und beliebig dem Silber nähern oder von ihm entfernen und auch bis über die Oberfläche der Flüssigkeit in die Höhe ziehen. Eine beliebige Anzahl solcher hintereinander verbundenen Elemente in einem passenden Gestelle von Holz bildet die Batterie; drei bis vier reichen zur Wasserzersetzung aus. Durch die Anwendung des Chlorsilbers ist die Erzeugung starker constanter Ströme, ohne Zwischenzellen, ohne lästige Gasentwicklung und ohne Stoffvergeudung beim Nichtgebrauch erreicht. Paalzow (1) fand die electromotorische Kraft der neuen Säule gleich derjenigen der Daniell'schen. — Im Wesentlichen identisch mit der Pincus'schen ist eine von Warren de la Rue und Hugo Müller (2) beschriebene Volta'sche Säule. Es ist ebenfalls das electropositive Metall Zink, am besten in amalgamirtem Zustande, das negative Metall Silber und der Electrolyt festes Chlorsilber; das Ganze steht in einer Lösung von Chlornatrium (25<sup>er</sup> Kochsalz auf 1<sup>l</sup> destillirtes Wasser) oder Chlorzink. Nur kommt das Chlorsilber in Gestalt eines gegossenen Cylinders zur Anwendung, durch welchen der Silberdraht als Axe hindurchgeht. Es muß deshalb wegen der geringen Leitungsfähigkeit des Chlorsilbers für Electricität die Kette  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde geschlossen werden, um eine genügende Reduction der Oberfläche der Cylinder zu bewirken; dann dauert die Wirkung an, bis alles Silber-

(1) Vgl. Pogg. Ann. CXXXV, 496. — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 480; Compt. rend. LXVII, 794; (Prioritätsansprüche: das. 1186); Institt. 1868, 358; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 276; Zeitschr. Chem. 1869, 247; Chem. News XVII, 81 (14. Febr. 1868) enthalten eine kurze Beschreibung der Construction.

chlorid zersetzt ist. Die electromotorische Kraft dieser Chlorsilberbatterie wurde auch von Matthiessen und Hockin ebenfalls ungefähr gleich derjenigen einer Daniell'schen gefunden (1).

A. v. Waltenhofen (2) macht in Folge einer Mittheilung von Demance (3) darauf aufmerksam, daß er schon vor 6 Jahren (4) das Einbringen von Quecksilber in die Zinkzellen empfohlen habe. Solle die Entwicklung der Untersalpetersäure möglichst vermindert werden, so müssen sämtliche Zinke, so lange die Batterie in Thätigkeit ist, in einen Vorrath von Quecksilber eintauchen, der den Boden der Zelle größtentheils bedeckt.

Amalgamiren  
der Zink-  
cylinder.

F. Carré (5) hat den inneren Widerstand der Zink-Kupferkette unter Beibehaltung handlicher Dimensionen vermindert, so daß in einer gegebenen Zeit hinreichend Zink aufgelöst wird, um electrisches Licht zu erzeugen. Die Scheidewand ist aus Pergamentpapier oder aus auf 230° erhitztem Eiweißpapier mit Gummilack gefertigt und auf ein nicht leitendes Näpfchen geklebt, welches auf einem Querkreuz des 0,6<sup>m</sup> hohen Gefäßes von 0,12<sup>m</sup> Durchmesser ruht. In ihr befindet sich ein Gerippe aus Holzstäbchen, auf einem hölzernen Boden und oben durch einen den äußeren Leitungsdraht aufnehmenden Kupfering vereinigt, und ferner die durch feste Krystalle von oben her beständig gesättigt erhaltene Kupfervitriollösung. Das Holzgerippe und der Kupfering sind mit einem Kupferfaden umflochten, der sich in drei Minuten ersetzen läßt, wenn er mit ausgeschiedenem Kupfer überladen ist. Außen befindet sich das Zink und eine angesäuerte,  $\frac{1}{10}$  Volum einer con-

Abgeänderte  
Daniell'sche  
Kette.

- (1) Nach der vorliegenden Literatur sind in der Anwendung des Chlorsilbers als Electrolyts Warren de la Rue und H. Müller unsicherhaft um mehrere Monate Pincus zuvorgekommen. *A. N.* — (2) *J. pr. Chem.* CLXXXVIII, 282. — (3) Jahresber. f. 1867, 119. — (4) *J. pr. Chem.* CLXIV, 427. — (5) *Compt. rend.* LXVI, 612.



Abgeänderte Daniell'sche Kette. centrirten Salmiaklösung enthaltende Zinksulfatlösung, von der wegen wachsender Concentration von Zeit zu Zeit ein Theil durch Wasser ersetzt wird.

Boulay (1) ändert die Daniell'sche Säule dahin ab, daß 1) das Kupfersulfat mit seinem Volum Salpeter gemischt ist, wodurch die Bildung des gewöhnlich an dem Kupferpol sich absetzenden Metallschwammes verhütet wird, und daß 2) das Seesalz, welches das Zink angreifen soll, mit 30 Gewichtsprocenten Schwefelblumen gemischt ist, welche die Reduction des Kupfersulfats auf dem Zink verhindern.

Verbesserte Grove'sche Kette.

J. C. Poggendorff (2) beschreibt eine verbesserte Construction der Grove'schen Kette, welche die durch die nicht recht solide Befestigung der Platinplatte an der kupfernen Verbindungsklemme mitgeführten Uebelstände vermeidet. Der Thoncylinder ist durch einen übergreifenden Deckel aus Serpentin verschlossen. Durch ein Loch in der Mitte des Deckels geht anschließend ein Platindraht, der unten breitgeschlagen, aufgeschnitten und fest mit der in ihn eingeklemmten Platinplatte vernietet ist, während er oben mit einem Schraubengewinde versehen ist, welches in das kupferne Verbindungsstück hineinragt. Zugleich geht er durch eine kleine, an der Unterseite des Deckels befindliche Schraubenmutter aus dickem Platinblech, so daß durch gleichzeitiges Anziehen dieser Mutter und des Verbindungsstückes ein ganz fester Verschluss des Loches bewirkt wird, ohne daß irgend ein Kitt nöthig wäre. Um die Oberfläche des Platins zu vergrößern ist dasselbe aus zwei C-förmig gekrümmten, an ihren convexen Seiten aneinander genieteten Platten zusammengesetzt. Durch die Gestalt des übergreifenden Serpentineckels bekommt nicht nur die Platinplatte eine unverrückbare Stellung in dem Thoncylinder.

(1) Compt. rend. LXVI, 846. — (2) Pogg. Ann. CXXXIV, 478; Berl. Acad. Ber. 1868, 347.

der, sondern auch dieser wiederum eine solche in dem Verbesserte  
Grove'sche  
Kette. Zinkcylinder.

G. W. Wigner (1) hat zunächst den inneren Leitungswiderstand der Grove'schen Batterie vermindert durch möglichst festes Aufschrauben der dicker gewählten Platinplatte auf die glatt gefeilte obere Fläche des Zinkes und durch näheres Zusammenbringen des Zinkes und Platins Behufs Verringerung der Dicke der zwischen ihnen befindlichen Flüssigkeitsschicht, so daß das Zink öfter in unmittelbare Berührung mit der weissen porösen Zelle von gleichförmig enger Textur kam. Ferner wurde das Zink fortwährend amalgamirt erhalten durch Einbringen einer kleinen Menge Quecksilber (2) auf den Boden der Zelle, welches zugleich die Verbindung der zwei getrennten Stücke Zink vermittelte, von welchen das eine gebogene das Platin trägt, das andere flache ohne Störung der angrenzenden Zellen herausgenommen werden kann. Die Beständigkeit der Batterie wurde erhöht durch grössere Dimensionen der Aufsenzellen und durch eine stärkere Salpetersäure von 1,54 spec. Gew. Die benutzte Schwefelsäure ist verdünnt in dem ungefähren Verhältniß von 1 : 6. Eine besondere Hebevorrichtung dient zur bequemeren Füllung der Zellen.

Pincus (3) ändert die Meidinger'schen Elemente Abgeänderte  
Meidinger'sche  
Kette. dahin ab, daß er kreisrunde horizontal übereinander liegende Metallplatten statt des Cylinders anwendet. In das umgebende Glasgefäß wird die Bittersalzlösung eingefüllt und in einen Cylinder, dessen enger unten in eine ziemlich feine Oeffnung auslaufender Hals durch Oeffnungen inmitten der Zink- und Kupferplatte hindurchgeht, werden Kupfervitriolstücke eingebracht, wodurch sich der Raum unter der Kupferplatte bald mit Kupfersalz sättigt und sich

(1) Phil. Mag. XXXV, 448. — (2) Vgl. diesen Bericht S. 97. —

(3) Dingl. pol. J. CXG, 376.

oberhalb der Kupferplatte eine scharfe Scheidungslinie mit der oberen farblosen Flüssigkeit bildet. Auch läßt sich das Glasgefäß für das Kupfersalz ganz entbehren, indem man durch die Oeffnung im Zink von Zeit zu Zeit Kupfervitriolkrystalle auf die untere Platte wirft.

Neue electrische Kette.

J. Ney (1) empfiehlt als billig und leicht transportabel ein Element bestehend 1) aus einem mit einer Salmiaklösung, oder für den Transport mit salmiakdurchdrängtem Sand, gefüllten Gefäße, und 2) aus einer porösen Zelle mit kohlen. Kupferoxyd in Gestalt des billigen Malachits, in welches eine Kupferplatte eintaucht. Bei geschlossener Kette wird der Salmiak zerlegt, die Salzsäure geht an den Zinkpol, das Ammoniak an das Kupfer und löst das kohlen. Kupferoxyd, das dann reducirt wird.

Savary (2) construirt eine voltaische Säule in der Weise, daß einerseits gewöhnliches Zink in eine gesättigte Seesalzlösung, und daß andererseits ein mehrmals mit Kupferdraht umwickeltes Stück Koks-kohle in ein poröses Gefäß taucht, welches Salzwasser und zertheilten Schwefel enthält. Die Intensität soll fast so groß wie bei der Kupfervitriolsäule sein.

Anwendung zerkleinerter Koks bei electrischen Ketten.

A. Gaiffe (3) schloß, daß die gröblich zerkleinerten Koks, welche die Kohle in der Säule von Leclanché umgeben, beträchtlich die Oberfläche vermehren und theilweise sehr nahe dem porösen Gefäße bringen, und wandte dieselben mit gutem Erfolge auch bei anderen Säulen von großem innerem Widerstand an, wie bei der Bleisulfat-Batterie und bei derjenigen mit schwefels. Quecksilberoxydul.

Neue Erregungsflüssigkeit.

Delaunier (4) empfiehlt zur Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniaksulfat folgende neue Erregungs-

(1) Compt. rend. LXVII, 727; Dingl. pol. J. CXG, 375. — (2) Compt. rend. LXVI, 829. — (3) Compt. rend. LXVII, 459. — (4) Compt. rend. LXVII, 529.

flüssigkeit für electriche Säulen : 20 Gew.-Thl. Eisenprotosulfat werden unter möglichstem Luftabschlufs in 36 Thl. Wasser gelöst, dann nach und nach unter Umrühren 7 Thl. Schwefelsäurehydrat und hierauf gleicherweise 1 Th. Salpetersäuremonohydrat zugefügt. Diese Flüssigkeit greift Eisen, Zink und andere Metalle an ohne Entwicklung weder von Wasserstoff noch von Stickoxyd.

Fr. Guthrie (1) hat die Abbildung und Beschreibung einer in den Schließungsbogen einzuschaltenden Vorrichtung gegeben, welche einem gewissen Theil des electricen Stromes den Durchgang gestattet und zugleich dessen Menge mißt.

Neues Voltameter und Voltastat.

J. Jamin (2) beschreibt ein Thermo-Rheometer, welches als Rheostat, Galvanometer und Messer electromotischer Kräfte dient und allein von den verschiedenen Instrumenten eben so wohl für Inductionsströme wie für gewöhnliche Ströme anwendbar ist. Dasselbe stellt ein Wasserthermometer dar, dessen aus einer langen verticalen Röhre von dünnem Glas bestehendes Gefäß oben in eine getheilte Röhre ausläuft, die von oben nach unten zurückgekrümmt ist und bis in einen Becher geht, in welchen man zur Füllung des Instruments Wasser bringt. Der untere Theil des Gefäßes steht in Verbindung mit einem Quecksilberbehälter von der Einrichtung desjenigen des Fortin'schen Barometers. Man kann also das Quecksilber erhöhen und erniedrigen um einen an einer Scale abzulesenden Betrag, wodurch die Wassermenge des Gefäßes vermindert oder vermehrt wird, bei deren alleiniger Erwärmung man das äußerste Ende in der Röhre fortücken sieht. Die Empfindlichkeit des Thermometers ändert sich mit der Höhe des Quecksilbers nach einem einfachen, durch Rechnung oder Beobachtung abzuleitenden

Thermo-Rheometer.

(1) Phil. Mag. [4] XXXV, may 1868; N. Arch. ph. nat. XXXII, 314. — (2) Compt. rend. LXVII, 85.

Thermo-  
Rheometer.

Gesetz. Ein sehr feiner Platinfaden ist in dem Gefäß von der Spitze bis in den Quecksilberbehälter gespannt und seine im Glas eingeschmolzenen Enden stehen mit den Polen einer Säule in Verbindung. Derselbe läßt den Strom ohne Widerstand durch das Quecksilber, setzt ihm aber im Wasser einen Widerstand  $x$  entgegen, wodurch eine nur auf das Wasserthermometer einwirkende Wärmemenge entwickelt wird, da sie sich wegen der geringen Leitfähigkeit der Flüssigkeit nicht von oben nach unten zu dem Metall fortpflanzen kann. Durch Heben und Senken des Quecksilbers kann nach Belieben die Länge und somit der Widerstand  $x$  des Platinfadens verändert werden. Die beim Durchgang eines Stroms entwickelte Wärme kann durch das Product des Wassergewichts in die Temperaturerhöhung gemessen werden. Nach dem bekannten Zusammenhang zwischen Wärmeentwicklung, Leitungswiderstand und Intensität kann das Instrument als Galvanometer dienen. Endlich läßt sich aus zwei Wärmebestimmungen bei verschiedenem Leitungswiderstand die electromotorische Kraft und der Widerstand einer Säule ableiten. Das Gesagte erleidet auch Anwendung auf Inductionsströme, da die Summe der beobachteten Wärmeentwicklungen, unabhängig von der Richtung der Ströme und ihren Unterbrechungen, proportional ist dem Quadrat der in Bewegung gesetzten Electricitätsmenge. — A. Gaiffe (1) beschreibt ebenfalls ein Thermorheometer, das ein Quecksilberthermometer darstellt, an dessen langem Gefäß von nur 2,5<sup>mm</sup> innerem Durchmesser oben und unten je ein Platindraht von gleichem Durchmesser eingeschmolzen ist, vermittels einer besonderen Glasart von gleicher Wärmeausdehnung wie das Platin.

Magnetismus  
chemischer  
Verbindun-  
gen.

G. Wiedemann (2) hat Seine (3) Untersuchungen

(1) Compt. rend. LXVII, 345. — (2) Pogg. Ann. CXXXV, 177; Berl. Acad. Ber. 1868, Juli; Zeitschr. Chem. 1869, 239; N. Arch. ph. nat. XXXIII, 232; Phil. Mag. [4] XXXVII, 314; Compt. rend. LXVII, 833. — (3) Jahresber. f. 1865, 97.

über den Magnetismus der chemischen Verbindungen fortgesetzt. Bei der sehr großen Zahl der Einzelversuche müssen wir uns damit begnügen, die von Wiedemann aus denselben abgeleiteten allgemeineren Ergebnisse aufzuführen: 1) Der Atommagnetismus, d. h. der durch die magnetisierende Kraft *Eins* erregte temporäre Magnetismus je eines Atoms der Verbindungen, ist für ähnlich constituirte Sauerstoff- und Haloidsalze der magnetischen Metalle annähernd gleich, wie dies früher für die Salze des Eisens, Kobalts, Nickels, Mangans und Chroms, und neuerdings für die Salze des Cers, Didyms und Kupfers sich ergeben hat. 2) Nahezu gleichen Atommagnetismus besitzen auch die Oxydhydrate der betreffenden magnetischen Metalle. 3) Der Atommagnetismus der magnetischen Metalle und der dieselben enthaltenden Atomgruppen bleibt constant beim Uebertritt aus einer binären Verbindung in eine andere ähnlich constituirte bei Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft, so daß der Atommagnetismus der binären Verbindungen sich in diesem Sinne aus dem Atommagnetismus ihrer Bestandtheile in ihrem jedesmaligen Zustande durch einfache Addition ergibt. 4) In den Doppelcyanüren der magnetischen Metalle ist dabei der Magnetismus des mit den cyanhaltigen Atomgruppen (z. B.  $\text{Cy} + \frac{1}{2}\text{MeCy}$  und  $\text{Cy} + \text{Me}_2\text{Cy}$ ) verbundenen Metallatoms derselbe, wie in den einfachen Salzen, während die cyanhaltigen Atomgruppen, obgleich sie ein magnetisches Metall enthalten, einen viel geringeren Magnetismus oder sogar Diamagnetismus besitzen. Der Atommagnetismus des Kaliumeisencyanids steht dabei in der Mitte zwischen den Atommagnetismen der entsprechenden Mangan- und Kobaltsalze, entsprechend dem Verhalten der Oxydulsalze derselben Metalle. Gegen die Magnetismen der letzteren sind die Atommagnetismen der drei Cyanide um gleich viel verringert. 5) Das magnetische Verhalten der oxals. Doppelsalze des Eisenoxyduls und Eisenoxyds beweist, entgegengesetzt den davon abweichenden Hypothesen, daß diese

Magnetismus  
chemischer  
Verbindun-  
gen.

Magnetismus  
chemischer  
Verbindun-  
gen.

Salze auch in festem Zustande eine ganz ähnliche Constitution haben, wie die übrigen Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze. 6) Dagegen besitzt das colloïde Eisenoxyd einen nur etwa 0,21 mal so großen Atommagnetismus wie die Eisenoxydsalze und das Eisenoxydhydrat, so daß in ihm also die magnetische Atomgruppe wesentlich andere Eigenschaften zeigt. 7) Während das magnetische Verhalten der ammoniakalischen Kupfer- und Nickelverbindungen, mit Rücksicht auf den Einfluß der Dichtigkeitsveränderungen, sich als nahezu das gleiche ergibt, wie das der übrigen Sauerstoff- und Haloidsalze, also in beiden Salzreihen die magnetischen Atomgruppen wesentlich dieselben sind, zeigen die sehr schwachen Magnetismen der Purpureo- und Luteokobaltiakverbindungen ihre von der Constitution der einfacheren Salze wesentlich abweichenden Atomgruppierungen. 8) Bei bedeutenden Aenderungen der Dichtigkeit kann sich in einzelnen Fällen der Magnetismus der Verbindungen in festem Zustande von dem Magnetismus derselben Verbindungen in der Lösung wesentlich unterscheiden, so z. B. bei dem Kupferbromid, Kobaltchlortr u. s. f. 9) Die Oxyde der magnetischen Metalle sind viel schwächer magnetisch als ihre Oxydhydrate und Salze; doch ist noch nicht mit Sicherheit festzustellen, inwieweit dieser Unterschied auf Aenderungen der Dichtigkeit oder Verschiedenheit der Atomgruppierung zurückzuführen ist. 10) Die Schwefelverbindungen der magnetischen Metalle sind meist sehr viel schwächer magnetisch als die ihnen entsprechenden Salze. 11) Zwei einfache diamagnetische Elemente (Brom und Kupfer) können eine magnetische Verbindung liefern, während umgekehrt ein magnetisches Element bei seiner Verbindung mit einem fast indifferenten oder schwach diamagnetischen Radical (Schwefel, Cyan in den Doppelcyanüren) seinen Magnetismus verlieren kann.

Polarma-  
gneti-  
smus einer  
Schwefel-  
und einer  
Sauerstoff-  
verbindung  
des Eisens.

Sidot (1) hatte gefunden (2), daß mehrere Proben

(1) Compt. rend. LXVII, 175. — (2) Vgl. diesen Bericht bei „Eisen“.

von Pyrit, welche durch Ueberleiten eines Schwefelwasserstoffstromes über magnetisches Eisenoxyd erhalten waren, magnetische Polarität zeigten, und zwar der Art, daß die Richtung der Polaraxe mit der magnetischen Erdaxe in Beziehung stand. Erhitzte Er nun Colcothar in einem Platinschiffchen, das sich in einer parallel zur Declinationsnadel in einem Ofen ohne Eisen liegenden unschmelzbaren Thonröhre befand, unter Ueberleiten eines Luftstroms eine Stunde lang zur hellen Rothgluth, so erhielt Er ein dichtes metallgraues Oxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_4?$ ), dessen dem Nordpol der Erde zugekehrtes Ende einen entgegengesetzten Pol besaß. Nimmt man das Erhitzen in einem Platintiegel vor, so zeigt der obere Theil einen dem Erdsüdpol, der untere einen dem Erdnordpol entgegengesetzten Pol, und zwar scheint in der die Form des Tiegels besitzenden Masse die Magnetaxe eine der Inclinationsnadel im Moment des Erkaltes parallele Richtung zu besitzen. Man darf die Temperatur nicht bis zur Schmelzung steigern, denn sonst erhält man nicht mehr polares, sondern nur stark magnetisches Oxyd. Erhitzt man in einer vertical stehenden Thonröhre gerolltes Eisenblech von 1<sup>mm</sup> Dicke in einem raschen Luftstrom mehrere Stunden zur hellen Rothgluth, so erhält man stark polarmagnetische Eisenoxydröhren. Erhitzt man eine solche, aber umgekehrte Röhre nur eine Stunde lang, so findet man nach dem Erkalten auch die Pole umgekehrt. Schließlicly macht Sidot auf die Bedeutung der mitgetheilten Thatsachen für die Betrachtung des Polarmagnetismus der natürlichen Mineralien aufmerksam.

Polarmagne-  
tismus einer  
Schwefel-  
und einer  
Sauerstoff-  
verbindung  
des Eisens.

C. Graebe und C. Liebermann (1) weisen darauf hin, daß in gefärbten organischen Verbindungen die Sauerstoff- und Stickstoffatome in einer innigeren Verbindung unter sich enthalten sind als in den farblosen. So

Abhängigkeit  
der Färbung  
von der  
Constitution.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, 106.



Abhängigkeit  
der Färbung  
von der  
Constitution.

werden das Chinon und seine zahlreichen Substitutionsproducte, wie auch die Chinone des Naphtalins (Chloroxynaphtalinsäure u. s. w.) und die des Anthracens (Farbstoffe des Krapps u. s. w.) ausnahmslos durch Reductionsmittel in farblose Oxyverbindungen übergeführt, indem, wie bei der Bildung von Hydrochinon aus Chinon, die beiden unter sich verbundenen Sauerstoffatome auseinander gerissen und die freiwerdenden Valenzen durch Wasserstoff ersetzt werden. In derselben Weise wie die Sauerstoffatome im Chinon verhalten sich zwei Stickstoffatome in verschiedenen gefärbten Verbindungen: aus dem Triamidophenol entsteht, indem nach Wegnahme zweier Wasserstoffatome sich zwei Stickstoffatome unter sich verbinden, das blau gefärbte Diumidoamidophenol (1); das farblose Hydrazobenzol geht durch Wasserstoffverlust in das gelbrothe Azobenzol über; die gleiche Beziehung besteht zwischen Leukanilin- und Rosanilinsalzen, wie auch zwischen Indigweiss und Indigblau.

Chromometrie der Oberflächenfarben.

A. Müller (2) macht Mittheilungen über Chromometrie der Oberflächenfarben insbesondere des Golds, des Grünolds  $\text{Au}_3\text{Ag}$  und Rothgolds  $\text{AuCu}_3$  durch absorbirende Complementation (3).

Einfarbiges Licht.

Um einfarbiges Licht zu erhalten umgibt H. Morton (4) die zu benutzenden Brenner unten mit einem Mantel von weiter Oeffnung, der gegenüber sich ein durch Dampf oder comprimirt Luft in Betrieb gesetzter Zerstäuber (*atomiser*, *pulverisateur*) befindet. Dadurch wird ein Schaum der färbenden Lösung der die Brenner speisenden Luft beigemischt und die intensive Färbung der Flammen leicht und sicher erreicht. Der Uebergang von einer Flamme zur anderen läßt sich einfach durch

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 625. — (2) J. pr. Chem. CIV, 1. —

(3) Vgl. Jahresber. f. 1866, 75; f. 1865, 15, 688; f. 1863, 663; f. 1855, 768; f. 1853, 703. — (4) Chem. News XVII, 231.

Uebertragung der Röhre des Stäubers aus einer Lösung in eine andere bewerkstelligen. Wird nicht zerstreutes, sondern concentrirtes einfarbiges Licht erfordert, so läßt sich wenigstens gelbes erhalten, indem man in dem Gas-Mikroskop oder Polariscope einen Stab von Natronglas statt des gewöhnlichen Kalkcyinders so einsetzt, daß nur die gelben Strahlen des erhitzten Glases die Linsen erreichen. Mit einem Spectroscop läßt sich auf diese Weise die Natriumlinie für eine Zuhörerschaft von 500 Personen sichtbar auf einen Schirm projeciren.

A. Forster (1) giebt die Resultate von nahezu 500 Künstliche Leuchtsteine. Versuchen, welche Derselbe zur Ermittlung der günstigsten Verhältnisse für die Darstellung künstlicher Leuchtsteine angestellt hat. Die schönsten Leuchtsteine wurden stets aus Strontian- und Barytpräparaten erhalten, während die bisher mit besonderer Vorliebe verwendeten Kalkpräparate meist ungenügende Resultate gaben. Gerade die Strontianverbindungen liefern Leuchtsteine von allen Farben mit alleiniger Ausnahme schön rother; diese sowie auch solche von goldgelber Farbe erhält man besser aus Barytpräparaten. Forster beschreibt näher die Darstellung von Leuchtsteinen aus unterschweflgs. Strontian, Baryt oder Kalk; aus schweflgs. Strontian, Baryt oder Kalk; aus schwefels. Strontian, Baryt oder Kalk vermittle Reduction durch Wasserstoff oder durch Holzkohle; aus kohlen. oder caustischem Strontian, Baryt oder Kalk mit Schwefel und aus oxals. Strontian und Schwefel. Derselbe glühte im Platintiegel erst kurze Zeit sehr gelinde, steigerte dann die Flamme zu ihrer größten Höhe und wandte schließlich noch kurze Zeit das Gebläse an. Die fertigen Leuchtsteine wurden sorgsam vor der Einwirkung feuchter Luft geschützt in ausgetrockneten Röhren von möglichst weißem Glas und mittlerer Wanddicke aufbewahrt, welche

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 94, 228.

Künstliche  
Leuchtsteine.

ungefähr 15<sup>mm</sup> lang waren und einen inneren Durchmesser von 10<sup>mm</sup> hatten. Forster betrachtet das Magnesiumlicht nur als ein recht gutes Ersatzmittel für Sonnenlicht, da man im Allgemeinen erwarten dürfe, daß jede Lichtquelle, welche kräftige chemische Wirkungen ausübt, auch gut Phosphorescenz erregend wirkt, kein derartiges künstliches Licht aber so äußerst leicht herzustellen sei wie Magnesiumlicht. Nach einem angestellten Versuche dürfe es scheinen, daß ein insolirter Leuchtstein, welcher im Dunkeln aufbewahrt wird, die Fähigkeit durch Erwärmen leuchtend zu werden nicht in ungeschwächtem Grade beliebig lange behalte.

Chemische  
Wirkungen  
des Lichts.

Tyndall (1) hat Untersuchungen begonnen über chemische Reactionen durch Licht und bis jetzt am umfassendsten die Erscheinungen beschrieben, welche beim Durchgang von electrischem und Sonnenlicht durch die Dämpfe von Amylnitrit eintreten. An einem Ende einer 2,8 Fuß langen Glasröhre von 2,5 Zoll innerem Durchmesser wurde eine electrische Lampe angebracht, so daß die Axe der Glasröhre und diejenige der damit parallelen Strahlen zusammenfielen. Es waren ferner Vorrichtungen getroffen, daß in die vermittels einer Luftpumpe entleerte Röhre der Dampf eingeführt wurde durch einen Strom reiner trockener Luft, welcher die betreffende Flüssigkeit durchstrich und sich mit dem Dampf derselben bedud. Füllt man die Röhre im Dunkeln oder im zerstreuten Tageslicht, welches für sich keine Wirkung erkennen läßt, mit einer Mischung des Dampfes von Amylnitrit (Siedepunkt 91° bis 96°) mit Luft, so zeigt sich beim Durchgange des electrischen Lichtes vor Verlauf einer Secunde eine durch kleine flüssige Kügelchen gebildete Wolke, welche bei fortdauernder Einwirkung des Lichtes

(1) Chem. News XVIII, 266; Lond. R. Soc. Proc. XVII, 92; N. Arch. ph. nat. XXXIII, 317.

dichter wird. Die Wirkung ist die gleiche, wenn die Dämpfe durch trockenen Wasserstoff oder Sauerstoff oder wenn die reinen Flüssigkeitsdämpfe unvermischt eingebracht werden, und hat mithin ihren Sitz in dem Dampf selbst. Der angewandte Lichtstrahl war vollkommen kalt und ging vorher durch eine Alaunlösung und eine doppelt convexe Linse der Lampe; doch zeigte ein nicht in dieser Weise gesiebter Lichtstrahl dieselben Erscheinungen, und es scheinen also die dunklen Wärmestrahlen für das Resultat nicht in's Spiel zu kommen. Indem Tyn dall die nähere Untersuchung der Zersetzungsproducte den Chemikern überläßt, nimmt Er an, daß das Amylnitritmolecul durch den Anstoß gewisser Wellen des Lichtstrahls zersetzt wird unter Bildung von Stickoxyd und anderer Producte, unter welchen sich wahrscheinlich auch das wegen seiner geringeren Flüchtigkeit nicht im Dampfzustande verbleibende Amylnitrat befindet. Die braunen Dämpfe der salpetrigen Säure wurden mit der Wolke sich mischend beobachtet. Die siebende Wirkung des Dampfes im vorderen Theil der Röhre vermindert die chemische Einwirkung auf die hinteren Theile. Ein durch eine Planconvexlinse durch die Versuchsröhre gesandter schmaler Kegel von Sonnenlicht wirkt in gleicher Weise. Geht der weiße Strahl, welcher die besagten Wirkungen hervorbringt, vorher durch ein rothes Glas, so wird seine Wirkung bedeutend abgeschwächt, ebenso beim Durchgang durch verschiedene Proben von gelbem Glas. Setzt man vor der Entfernung des rothen oder gelben Glases ein blaues ein und zieht dann das erstere hinweg, so vermehrt sich der Niederschlag längs des blauen Strahls. Es sind daher in diesem Falle die Strahlen von größerer Brechbarkeit die chemisch wirksameren. Unter der Voraussetzung, daß dieselben Farben von der Flüssigkeit wie von dem Flüssigkeitsdampf absorbirt werden, ergibt sich dieses Verhalten als nothwendig aus der Farbe des flüssigen Nitrits, einem schwachen aber deutlichen Gelb, welches besagt, daß die

Chemische  
Wirkungen  
des Lichts.

Chemische  
Wirkungen  
des Lichts.

gelben Strahlen am meisten frei durchgelassen werden, und ferner aus dem Umstand, daß nur der absorbirte Theil eines Strahles chemisch wirkt: Blau, die Complementärfarbe zu Gelb, wird in vorliegendem Falle absorbirt und daher die kräftigere Wirkung der blauen Strahlen. Eine Lösung von gelbem Kaliumchromat, deren Farbe sich derjenigen des Amylnitrits am meisten nähern läßt, hielt noch in höherem Grade die chemischen Strahlen auf, als gelbes oder rothes Glas. Von allen Substanzen hält aber am besten das flüssige Nitrit selbst die Strahlen zurück, welche auf seinen Dampf wirken. Eine Schicht von  $\frac{1}{8}$  Zoll Dicke, welche kaum die Intensität des Lichtes beeinflusste, reichte aus für die Absorption der ganzen chemischen Kraft des concentrirten electrischen Lichtes. Tyndall schließt aus dieser identischen Absorption des flüssigen und dampfförmigen Amylnitrits sowie besonders auch aus der besprochenen chemischen Zersetzung, daß nicht das Molecul als Ganzes, sondern die es zusammensetzenden Atome das Licht absorbiren, die lebendige Kraft der aufgehaltene Wellen aufnehmen. Wird die Versuchsröhre durch sehr verdünnten Amylnitritdampf gefüllt, so tritt erst nach einigen Secunden sichtbare Wirkung ein, die dann langsam fortschreitet. War dabei das Licht sehr stark, so erscheint die Wolke milchig blau; dagegen ist bei mäßiger Stärke das Blau rein und tief. Tyndall vermuthet, daß der Wasserdampf der Luft in ähnlicher Weise bei seiner Condensation zu flüssigen Theilchen von unendlicher Kleinheit ebenfalls die blaue Färbung bewirken könne. Auf *Allyljodid* (Siedepunkt  $101^{\circ}$  C.) wirkt das concentrirte electrische Licht ebenfalls schnell und stark ein: die ganze Wolke drehte sich rund um die Axe der zersetzenden Strahlen und bei passender Beschaffenheit des Lichtes kam die Purpurfarbe des Jods in der Versuchsröhre sehr stark zum Vorschein. Bei *Isopropyljodid* beginnt die Wolkenbildung erst nach einigen Minuten und wächst dann in Dichte und Schönheit mit andauernder Einwirkung des

Lichtes. *Brom-, Chlor- und Jodwasserstoff* wurden ebenfalls untersucht, nachdem ein ihre wässerigen Lösungen durchstreichender Luftstrom sie in die Versuchsröhre eingebracht hatte. Die Bewegungen und Formen der entstehenden Wolken beschreibt Tyndall näher, hat aber bis jetzt die näheren Bedingungen noch nicht bestimmt und so auch die trockenen Säuren noch nicht untersucht.

H. Vogel (1) hat die Einrichtung und Anwendung eines zunächst für photographische Zwecke berechneten Photometers zur Bestimmung der chemischen Lichtstärke beschrieben. Dasselbe besteht aus einer halbdurchsichtigen Papierscale, deren Durchsichtigkeit von einem Ende nach dem anderen hin gradweise abnimmt, und aus einem lichtempfindlichen, wochenlang haltbaren Chromatpapier (durch Eintauchen von photographischem Rohpapier in eine Lösung von 1 Thl. Kaliumbichromat in 30 Th. Wasser und nachfolgendes Trocknen hergestellt), welches unter dieser Scale in ähnlicher Weise dem Lichte ausgesetzt wird, wie ein Stück Silberpapier unter einem Negativ, wodurch die Bräunung von dem dünnen nach dem dicken Ende der Scale um so rascher fortschreitet, je stärker das Licht ist. Um diesen Fortschritt der Lichtwirkung zu erkennen, sind auf der Scale schwarze Zahlen und Zeichen aufgedruckt, welche das Licht nicht durchlassen, und daher, wenn das Chromatpapier ringsum afficirt ist, weiß auf braunem Grunde sichtbar werden.

Bestimmung  
chemischer  
Lichtstärke.

A. Wüllner (2) hat bei dem großen Interesse, welches die Frage nach dem Zusammenhange von Brechungsexponenten und Dichte (3), oder nach der Abhängigkeit

Beziehungen  
zwischen Bre-  
chungsexpo-  
nenten und  
Dichte.

(1) Pogg. Ann. CXXXIV, 146; Zeitschr. Chem. 1868, 497; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 226; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, 62. —

(2) Pogg. Ann. CXXXIII, 1; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XIV, 498.

— (3) In der Einleitung giebt Wüllner eine kurze Uebersicht über die in dieser Richtung vorliegenden Arbeiten der letzten Jahre und insbesondere einige kritische Bemerkungen zu den Untersuchungen von Schrauf.

Beziehungen  
zwischen Bre-  
chungs expo-  
nenten und  
Dichte.

der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes von der Körperdichte hat, eine beträchtliche Zahl von Messungen mitgetheilt, welche den Beweis liefern, daß die Aenderungen der Brechungsexponenten den Dichtigkeitsänderungen allerdings sehr nahe proportional sind, daß die Abweichungen indess doch die Beobachtungsfehler überschreiten. Das Gesetz der Proportionalität dieser Aenderungen sei angenähert richtig wie das Mariotte'sche, könne aber wie dieses nicht angewandt werden, wo es sich um vollständige Genauigkeit handelt. Zur Prüfung der fraglichen Beziehung wandte Wüllner Flüssigkeiten an, da bei diesen die Aenderung der Brechungsexponenten bei Aenderung der Dichte am größten ist und da diese eine zweifache Prüfung gestatten, einmal indem man ihre Temperatur ändert, und dann dadurch, daß man Mischungen verschiedener Flüssigkeiten herstellt und die Brechungsexponenten der Gemische mit denen der Bestandtheile vergleicht, wie dies schon Landolt (1) gethan hat. Die Brechungsexponenten wurden mit einem vortrefflichen Meyerstein'schen Spectrometer gemessen und die Methode der kleinsten Ablenkung benutzt. Als Lichtquelle diente eine Geißler'sche Wasserstoffröhre, deren Spectrum mit seinen drei hellen Streifen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , wie Plücker sie genannt hat, ein unübertreffliches Mittel zu optischen Messungen liefert. Um die Abhängigkeit der Brechungsexponenten von der Temperatur darzustellen, wurden mit Benutzung sämtlicher beobachteten Werthe — die wegen ihrer allzugroßen, 19 Tabellen füllenden Anzahl hier nicht aufgeführt werden können — Interpolationsformeln berechnet. Diese Interpolationsformeln geben die beobachteten Brechungsexponenten mit einer solchen Genauigkeit wieder, daß Wüllner statt der beobachteten die berechneten Werthe benutzt. Aus den mitgetheilten Zahlen ergibt

(1) Vgl. Jahresber. f. 1864, 105.

sich zunächst, daß die Brechungsexponenten der Flüssigkeiten ziemlich rasch mit der Temperatur abnehmen, und zwar innerhalb der angewandten Temperaturgrenzen der Temperaturzunahme proportional. Ferner nehmen die Brechungsexponenten der stärker brechbaren Strahlen rascher ab als die der weniger brechbaren. Diese Abnahme der Dispersion ist für die verschiedenen Substanzen eine verschiedene und ist im Allgemeinen um so stärker, je stärker die Brechungsexponenten selbst abnehmen. Diese Sätze ergeben sich schon aus den früheren Versuchen, besonders von Dale und Gladstone und von Landolt. Wenn überhaupt eine allgemeine Beziehung zwischen Brechungsexponenten und Körperdichte derart besteht, daß die Aenderungen der Brechungsexponenten und Körperdichten einander proportional sein sollen, so kann diese Beziehung nur bestehen für den von der Wellenlänge unabhängigen Theil des Brechungsexponenten, da die Brechungsexponenten selbst sich in verschiedener Weise ändern. Wüllner hat deshalb aus den beobachteten Werthen  $n$  den von der Wellenlänge unabhängigen Theil  $A$  berechnet nach der Cauchy'schen Dispersionsformel  $n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$  und von dieser, wo es ausreichte, nur die zwei ersten Glieder genommen. In folgender Tabelle sind nun die Gleichungen mitgetheilt, welche den Quotienten  $\frac{A-1}{D}$  innerhalb der beobachteten Temperaturgrenzen darstellen, um zu prüfen, ob dieser Quotient allgemein constant ist oder nicht. Die Beobachtungstemperaturen gehen nur für den Schwefelkohlenstoff unter 12°, nämlich bis auf 7° herunter, bewegen sich meistens bis gegen 30° und erreichen nur bei conc. Chlorzinklösung 40°. Da die Dichtigkeit des Wassers auch innerhalb der angewandten Temperaturgrenzen sich nicht durch eine lineare Gleichung darstellen läßt, so ist auch der Werth des Quotienten nicht wie für die nachstehenden Körper darstellbar.

Beziehungen  
zwischen Bre-  
chungsexpo-  
nenten und  
Dichte.



Die nicht unbeträchtliche Abnahme desselben zeigen aber folgende Werthe, für welche die Dichtigkeiten nach Kopp benutzt wurden :

	T =	10°	15°	20°	30°
Wasser	$\frac{A-1}{D} =$	0,325156	0,324848	0,324635	0,322456

Substanzen	$\frac{A-1}{D}$	D
Glycerin a *) . . . .	0,35978—0,0000301 T	1,23454—0,000630 T
3,7 " 1 Wasser . . .	0,35187—0,0000290 T	1,18598—0,000557 T
1 " 1 " . . . .	0,34224—0,0000283 T	1,11500—0,000444 T
0,5 " 1 " . . . .	0,33651—0,0000275 T	1,07549—0,000365 T
Glycerin b **) . . . .	0,36325—0,0000310 T	1,25073—0,000635 T
4 " 1 Alkohol . . .	0,37955—0,0000337 T	1,14155—0,000660 T
2 " 1 " . . . .	0,39041—0,0000168 T	1,07420—0,000725 T
0,998 " 1 " . . . .	0,40425—0,0000223 T	0,99748—0,000750 T
0,4997 " 1 " . . . .	0,41640—0,0000165 T	0,93710—0,000805 T
Alkohol . . . .	0,44396—0,0000082 T	0,81281—0,000850 T
Conc. Chlorzinklösung .	0,25126+0,0000028 T	1,96816—0,001153 T
3,997 " 1 Wasser . .	0,26579—0,0000003 T	1,68519—0,000992 T
1,996 " 1 " . . . .	0,27670—0,0000079 T	1,52457—0,000882 T
0,9998 " 1 " . . . .	0,28881—0,0000144 T	1,36623—0,000793 T
Schwefelkohlenstoff . .	0,46496—0,0000424 T	1,29366—0,001506 T
3,955 " 1 Alkohol . .	0,45809—0,0000149 T	1,14913—0,001873 T
2,12836 " 1 " . . . .	0,45461—0,0000049 T	1,08013—0,001294 T
1,03111 " 1 " . . . .	0,45127—0,0000121 T	0,99533—0,001178 T
Alkohol . . . .	0,44405—0,0000147 T	0,81328—0,000850 T

\*) Dieses Glycerin a war nicht wasserfrei, aber vollkommen wasserklar. —

\*\*) Glycerin b besaß einen geringeren Wassergehalt als das vorhergehende, war zähflüssig und schwach gelblich gefärbt.

Diese Zahlen liefern den deutlichsten Beweis, daß zwischen den Brechungsexponenten keine der bisher mehrfach angenommenen einfachen Beziehungen besteht. Die Brechungsexponenten nehmen im Allgemeinen mit steigen der Temperatur rascher ab als die Dichtigkeiten, es kommen aber auch Fälle vor, wo die Abnahmen der Brechungsexponenten und Dichtigkeiten einander proportional sind, und solche, wo die Brechungsexponenten langsamer abnehmen als die Dichtigkeiten. Der Quotient  $\frac{A-1}{D}$  zeigt sich entsprechend den Versuchen von Dale und Glad-

stone (1), von Landolt (2) und von Kettler sehr annähernd, in manchen Fällen völlig constant; innerhalb eines Temperaturintervalls von etwa 30° erstreckt sich die Veränderlichkeit im Allgemeinen nicht auf die dritte Decimale.

Beziehungen  
zwischen Bre-  
chungs expo-  
nenten und  
Dichte.

Dagegen ist das Newton'sche Brechungsvermögen  $\frac{A^2-1}{D}$  auch nicht annähernd constant zu setzen, wie sich unmittelbar daraus ergibt, daß  $\frac{A^2-1}{D} = (A+1) \cdot \frac{A-1}{D}$ .— Da also die Aenderungen der Brechungs exponenten und Dichten einander nicht strenge proportional sind, so folgt eigentlich schon, daß bei den Gemischen von Flüssigkeiten die Beziehungen, welche man, gestützt auf die Constanz eines der erwähnten Verhältnisse, zwischen den Brechungs exponenten der Bestandtheile und denen des Gemisches abgeleitet hat, nicht gültig sein können, daß also für Flüssigkeiten weder die Gleichung

$$\frac{A^2-1}{D} \cdot P = \frac{a_1^2-1}{d_1} \cdot p_1 + \frac{a_2^2-1}{d_2} \cdot p_2 + \dots,$$

noch auch die derselben nachgebildete

$$\frac{A-1}{D} \cdot P = \frac{a_1-1}{d_1} \cdot p_1 + \frac{a_2-1}{d_2} \cdot p_2 + \dots,$$

worin A,  $a_1$ ,  $a_2$  die constanten Glieder der Dispersionsformel für das Gemische und die Bestandtheile, P,  $p_1$ ,  $p_2$  die Gewichte, D,  $d_1$ ,  $d_2$  die Dichtigkeiten bedeuten, strenge richtig sein kann. Da aber die Beziehung, auf welche letztere Gleichung gestützt ist, der Wahrheit sehr nahe kommt, so hat Wüllner die Werthe von A, welche sich aus letzterer Gleichung für die in obiger Tabelle verzeichneten Gemische ergeben, mit den aus der Beobachtung sich ableitenden noch näher verglichen. Wüllner kommt so zu dem Resultat, daß auch der Quotient  $\frac{A-1}{D}$  nicht vollständig constant ist, weder wenn man die Dichtigkeit

(1) Jahresber. f. 1863, 98. — (2) Jahresber. f. 1864, 102.

einer Flüssigkeit durch Erwärmung, noch auch wenn man sie durch Mischung mit einer anderen Flüssigkeit ändert. Nach beiden Vergleichen sind aber die Abweichungen im Allgemeinen nur so gering, daß, wenn man bei Brechungsexponenten und Dichten nur 3 bis 4 Decimalen in Betracht zieht, der besagte Quotient als constant angesehen werden kann, weshalb alle die Schlüsse, welche Landolt (1) in seinen Untersuchungen auf die Constanz dieses Quotienten aufgebaut hat, ihre Gültigkeit behaupten.

Brechungs-  
vermögen.

A. Schrauf (2) hat Gründe für (3) das Newton'sche Brechungsvermögen  $M = \frac{n^2 - 1}{d}$ , worin  $n$  (4) den Brechungsexponenten und  $d$  die Dichte bezeichnet, aufgeführt. Nachdem Derselbe bezüglich der Aenderung dieses Brechungsvermögens mit der Temperatur u. A. auf die That- sache hingewiesen hat, daß beim Calcit der eine Bre- chungsexponent mit der Temperaturerhöhung abnimmt, während der andere zunimmt, der Einfluß der Wärme also durch die innere axialverschiedene Gruppierung der Atome wesentlich bedingt sei, führt Er als Stütze des New- ton'schen Brechungsvermögens die bei Stoffen analoger Bil- dungsweise sich zeigende Proportionalität der New- ton'schen Refractionsäquivalente (5) und der specifischen Volumen auf, welche in nachfolgender Tabelle, in der die Refractionsäquivalente  $M$  auf die Dichte der Luft als Ein- heit, die specifischen Volumen auf die Dichte des Wassers als Einheit sich beziehen, in die Identität der Zahlen über- geht (6) :

(1) Jahresber. f. 1864, 101. — (2) Pogg. Ann. CXXXIII, 479. — (3) Vgl. den vorhergehenden Artikel. — (4)  $n$  hat die Bedeutung wie  $A$  im vorhergehenden Artikel. — (5) Refractionsäquivalentproduct aus dem Brechungsvermögen in das Atomgewicht. — (6) Vgl. Schrauf: Ueber die gesetzmäßigen Beziehungen der Atomvolumina und Refrac- tionsäquivalente, Wien. Acad. Ber. 1866, LIV (zweite Abth.), 344.

		M	sp. Vol.	Brechungs- vermögen.
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	0,0855	85,4	
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	0,1333	131,2	
Oenanthylsäure	$C_7H_{14}O_2$	0,1810	173,6	
Aldehyd	$C_2H_4O$	0,0545	56,0	
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	0,1093	107,8	
Aceton	$C_3H_6O$	0,0774	77,3	
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	0,1568	148,7	
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,1248	120,3	
Valerians. Amyl	$C_{10}H_{20}O_2$	0,2494	244,1	
Essigs. Aethyl	$C_4H_8O_2$	0,1077	107,5	
Kohlens. Aethyl	$C_2H_4O$	0,1382	138,8	
Anhydr. Essigsäure	$C_4H_6O_3$	0,1101	110,1	
Methylalkohol	$CH_4O$	0,0387	40,8	
Aethylalkohol	$C_2H_6O$	0,0617	61,8	
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	0,1307	128,8	

Zur fernerer Begründung der Beibehaltung des Newton'schen Refractionsäquivalentes vergleicht Schrauf weit auseinanderstehende Modificationen von Grundstoffen :

		$M = \frac{n^2-1}{d}$	$m = \frac{n-1}{d}$
Kohlenstoff	{ Diamant	0,001820	0,000529
	{ Anthracit	0,001829	0,000664
Schwefel	{ dampff.	0,000492	0,000246
	{ fest	0,002017	0,000659
Phosphor	{ dampff.	0,000626	0,000313
	{ fest	0,002437	0,000784
Arsen	{ dampff.	0,000217	0,000108
	{ fest	0,000650	0,000247

Das nach Schrauf für alle physikalischen Eigenschaften der Grundstoffe allgemein gültige Gesetz einfacher Multiplicatoren zeigt sich nur bei den Newton'schen Brechungsvermögen, wie auch aus folgender Zusammenstellung hervorgeht :

Brechungs-  
vermögen.

$$M = \frac{n^2 - 1}{d}$$

Θ	= 0,000489	(1)
Se	= 0,000492	(1)
Se	= 0,001589	(3)
Br	= 0,002016	(4)
Al	= 0,000846	(1)
Zr	= 0,000854	(1)
Bl	= 0,001640	(2)
Tl	= 0,000324	(2)
K	= 0,000483	(3)
Na	= 0,000670	(4)
Li	= 0,001646	(10)

$$M = \frac{n^2 - 1}{d}$$

As <sub>g</sub>	= 0,000216	(1)
N	= 0,000596	(3)
P <sub>g</sub>	= 0,000602	(3)
As <sub>t</sub>	= 0,000641	(3)
Sn	= 0,000652	(1)
Si	= 0,001247	(2)
Fi	= 0,002520	(4)
Ba	= 0,000332	(2)
Pb	= 0,000479	(3)
Ga	= 0,000664	(4)
Mg	= 0,001290	(3)

Im Gegensatz zu dieser Reihenfolge von  $M$  zeigen die Refractionsvermögen  $\left(\frac{n-1}{D}\right)$  (1) keinen solchen gesetzmäßigen Gang der Werthe, wie die nachstehenden von Haagen gegebenen Zahlen beweisen :

$$m = \frac{n-1}{D}$$

Sauerstoff	0,1813
Schwefel	0,4606

$$m = \frac{n-1}{D}$$

Phosphor	0,4710
Arsen	0,2510

Refractions-  
äquivalente  
der Metalle  
und des Was-  
serstoffs.

J. H. Gladstone (2) hat Versuche ausgeführt zur Bestimmung des Refractionsäquivalents  $P \cdot \frac{\mu-1}{d}$  (3) der

Metalle und zur Beantwortung der Frage, ob irgend Elementen mehr als ein bestimmtes Refractionsäquivalent zukomme. Da sich die Brechungsindices der Metalle wegen der Undurchsichtigkeit derselben nicht unmittelbar bestimmen lassen, so wurde ein Aequivalent eines Salzes in  $n$  Aequivalenten Wasser gelöst, Brechungsindex und Dichte der Lösung bestimmt, daraus das Refractionsäquivalent berechnet und von diesem das  $n$ -fache Refractionsäquivalent des Wassers für die Linie A des Sonnenspectrums abgezählt; es blieb dann das Refractionsäquivalent des gelösten Salzes.

(1)  $D$  bezieht sich auf die Dichte des Wassers als Einheit. —

(2) Phil. Mag. [4] XXXVI, 311; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 439. —

(3)  $P$  = chemisches Aequivalentgewicht,  $\mu$  = Brechungsindex,  $d$  = Dichte.

Dafs dieses die von der chemischen Verbindung auf das Licht ausgeübte Wirkung darstellt, findet seine Stütze in folgenden Erwägungen: 1) In den wenigen Fällen, in welchen man, wie bei Natriumchlorid und Zucker, das Refractionsäquivalent sowohl für den festen als für den gelösten Zustand bestimmen konnte, wurde es als das nämliche gefunden. 2) Lösungen verschiedener organischer Substanzen, wie der Ameisen- und der Citronensäure, ergeben das theoretische Aequivalent dieser Substanzen. 3) Das Refractionsäquivalent eines Salzes scheint dasselbe zu sein sowohl in wässriger wie in alkoholischer Lösung. 4) Das Refractionsäquivalent eines Salzes in Lösung bleibt unverändert bei Aenderung der Menge des Lösungswassers. 5) Die für die gelösten Salze berechneten Zahlen zeigen solche Beziehungen, dafs man sie als abhängig betrachten mufs einerseits von dem Metall und andererseits von der mit diesem verbundenen Substanz. Von der dies nachweisenden langen Reihe von Versuchsergebnissen führt Gladstone vorläufig nur diejenigen für die Salze des Kaliums und Natriums und für die entsprechenden Wasserstoffverbindungen auf:

Refractions-  
äquivalente  
der Metalle  
und des Was-  
serstoffs.

Gelöste Verbindungen	Allgemeine Formel	Refractionsäquivalente			Unterschied zwischen Kalium- und Natriumverbin- dung	Unterschied zwischen Kalium- und Wasserstoff- verbindung
		Kalium- verbin- dung	Natrium- verbin- dung	Wasser- stoffver- bindung		
Chloride . . .	MCl	18,44	15,11	14,44	3,3	4,0
Bromide . . .	MBr	25,34	21,70	20,63	3,6	4,7
Jodide . . .	MJ	35,33	31,59	31,17	3,7	4,2
Cyanide . . .	MNC	17,12	—	—	—	—
Sulfoeyanide . . .	MSNC	33,40	—	—	—	—
Nitrate . . .	MNO <sub>3</sub>	21,80	18,66	17,24	3,1	4,5
Metaphosphate . . .	MPO <sub>3</sub>	—	19,48	18,68	—	—
Hydrate . . .	MHO	12,82	9,21	5,95	3,6	6,8
Alkoholate . . .	MO, H <sub>2</sub> O	27,68	24,28	20,89	3,4	6,8
Formiate . . .	MCHO <sub>2</sub>	19,93	16,03	13,40	3,9	6,5
Acetate . . .	MC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	27,65	24,05	21,20	3,6	6,5
Tartrate . . .	M <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	57,60	50,39	45,18	3,6	6,2
Carbonate . . .	M <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	34,93	28,55	—	3,2	—
Sulfate . . .	M <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30,55	26,20	22,45	2,2	4,1
Bichromate . . .	M <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	79,9	72,9	—	3,5	—
Hypophosphite . . .	MPH <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,94	20,93	—	3,0	—

Refraktions-  
äquivalente  
der Metalle  
und des Was-  
serstoffs.

Da die Refraktionsäquivalente der Natriumverbindungen stets um eine zwischen 3,0 und 3,9 schwankende Zahl geringer sind als diejenigen der entsprechenden Kaliumverbindungen, so ist der Schluss gestattet, daß der electro-negative Bestandtheil dieselbe Wirkung auf das Licht hat, mit welchem Metall er auch vereinigt ist, und daß das Refraktionsäquivalent des Kaliums dasjenige des Natriums um ungefähr 3,4 übertrifft. Zieht man von dem Refraktionsäquivalent der Kaliumsalze die schon bekannten (1) Refraktionsäquivalente der übrigen Bestandtheile ab, so erhält man im Mittel als Refraktionsäquivalent des Kaliums die Zahl 8,0 und mithin als dasjenige des Natriums  $8,0 - 3,4 = 4,6$ . Während dem Wasserstoff in organischen Verbindungen und im Wasser das Refraktionsäquivalent 1,3 zugeschrieben wird, deutet die letzte Verticalreihe für Wasserstoff in Mineralsäuren auf die Zahl 3,7. — Unter Zugrundelegung des Werths 8,0 für Kalium und nach Untersuchung von 2 oder mehreren Salzen eines jeden Metalls wurden folgende Werthe abgeleitet :

Metall	Chemisches Äquivalent	Refraktions- äquivalent	Specifisches Brechungs- vermögen
Kalium . . . . .	39	8,0	0,205
Natrium . . . . .	23	4,6	0,200
Lithium . . . . .	7	3,9	0,557
Magnesium . . . . .	12	3,7	0,308
Baryum . . . . .	68,5	7,8	0,114
Strontium . . . . .	43,8	6,5	0,148
Calcium . . . . .	20	5,2	0,260
Zink . . . . .	32,6	4,8	0,147
Nickel . . . . .	29,5	5,1	0,173
Kobalt . . . . .	29,4	5,2	0,177
Blei . . . . .	103,5	12,1	0,117
Quecksilber . . . . .	100	9,8	0,098
Ammonium . . . . .	18	11,4	0,633

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 100.

G. Tschermak (1) hat für mehrere Linien des durch directes Sonnenlicht hervorgebrachten Spectrums die Brechungsquotienten eines grossen und klaren Stücks Sylvin (Chlorkalium) bestimmt, welches dem von Ihm bei Kalusz im östlichen Galizien im Salzthon aufgefundenen Lager entstammte. Folgende Zusammenstellung giebt für die übergeschriebenen Spectrallinien die zugehörigen Brechungsquotienten als Mittel zweier Beobachtungsreihen :

B	C	D	E	E <sub>b</sub>	F	G
1,48609	1,48727	1,49044	1,49463	1,49546	1,49846	1,50572

Der Brechungsquotient und die Dispersion des Sylvins sind kleiner als die entsprechenden, von Baden-Powell beobachteten, Constanten des Steinsalzes :

	Sylvin	Steinsalz
$n_b =$	1,48609	1,5403
$n_g =$	1,50572	1,5622

Van der Willigen (2) hat in einer ausführlichen Abhandlung über die Brechungsindices und die Dispersion von Mischungen von Schwefelsäure und Wasser Versuche mitgetheilt, aus welchen sich folgende allgemeine Beziehungen ergeben : Der Brechungsindex wächst mit dem Schwefelsäuregehalt, wie vorausszusehen war, da die Schwefelsäure das Licht stärker bricht als Wasser, und ferner wird das Spectrum mit wachsendem Schwefelsäuregehalt breiter. Für die Brechungsindices und für die Breite des Spectrums besteht ein Maximum, welches nicht mit dem Maximum des Schwefelsäuregehalts zusammenfällt. Dasselbe liegt für den Brechungsindex bei einem Gehalt von zwischen 81,41 und 85,98 pC. Schwefelsäure, so dafs es wahrscheinlich mit 84,5 pC. zusammenfällt und demnach dem krystallisationsfähigen zweiten Schwefelsäurehydrat  $SO_3 + 2 HO$

Brechungs-  
indices und  
Dispersion  
mit Wasser  
gemischter  
Schwefel-  
säure.

(1) Wien. Acad. Ber. LVIII (zweite Abth.), 144. — (2) Arch. néerland. III, 122.



entspräche. Das Maximum der Breite des Spectrums fällt zwischen dieselben Grenzen, nähert sich aber wahrscheinlich mehr dem Gehalt von 81,41 pC.

Dispersion  
von Gasen.

Croullebois (1) hat die Farbenzerstreuung von Gasen und Dämpfen nach der Interferenzmethode auf zwei verschiedene Arten ermittelt, wobei die Interferenzfransen vermittle Billet'scher (2) Halblinsen erzeugt wurden. Nachstehende Tabelle enthält die Versuchswerthe :

Substanz	Brechungsindices n			
	mittlerer	für die Linie C	für die Linie E	für die Linie G
Luft . . . . .	1,0002944	1,0002575	1,0003042	1,0003157
Kohlensäure . . . .	1,000449	1,000395	1,000456	1,000496
Sauerstoff . . . . .	1,0002719	1,000255	1,000294	1,000300
Wasserstoff . . . .	1,000138	1,000129	1,000140	1,000153
Stickstoff . . . . .	1,0003019	1,000258	1,000302	1,000321
Chlor . . . . .	1,000774	1,000699	1,000792	1,000840
Cyan . . . . .	1,000829	1,000804	1,000834	1,000895
Schwefelwasserstoff .	1,000639	1,000599	1,000647	1,000691
Ammoniak . . . . .	1,000390	1,000374	1,000399	1,000444
Kohlenoxyd . . . . .	1,000344	1,000301	1,000350	1,000391
Aethylen . . . . .	1,000669	1,000652	1,000694	1,000702
Sumpfgas . . . . .	1,000449	1,000412	1,000471	1,000502
Schwefelkohlenstoff- dampf . . . . .	1,001592	1,001489	1,001609	1,001795

Dispersion für Luft  $= n_g - n_c = 0,0000115$ ,  $n_g - n_c = 0,0000582$   
 „ „ Kohlensäure  $= n_g - n_c = 0,000014$ ,  $n_g - n_c = 0,000115$   
 „ „ Schwefel-  
 kohlenstoff  $= n_g - n_c = 0,000186$ ,  $n_g - n_c = 0,000306$   
 u. s. w.

Dispersion  
der Luft.

Montigny (3) hat durch Messungen an den Luftspectren des Sterns Fomalhaut von mehr als 86° Zenithdistanz die Brechungsindices des rothen, des grün-blauen und des äußersten blauen Strahls bestimmt für den Uebergang aus dem leeren Raum in die Luft, und mit Hülfe der

(1) Compt. rend. LXVII, 692. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 115. —  
 (3) Instit. 1868, 189.

Formel von Cauchy (1), deren Constanten er aus diesen Seinen Beobachtungen ableitete, die Brechungsindices für den orangen, den gelb-grünen und den äußersten violetten Strahl berechnet, indem Er für die Wellenlängen einerseits die Messungen von Mascart, andererseits diejenigen von Fraunhofer zu Grunde legte :

Dispersion  
der Luft.

*Brechungsindices der atmosphärischen Luft für die hauptsächlichsten Strahlen :*

Linien und Strahlen	Abgeleitet aus der Beobachtung	Berechnet nach den Wellenlängen- messungen von	
		Mascart	Fraunhofer
Linie B oder rother Strahl . . .	1,00029242	1,00029344	1,00029345
„ C „ mittlerer rother Strahl . .	—	1,00029368	1,00029365
„ D „ oranger Strahl . . .	—	1,00029416	1,00029417
Mittlerer Strahl . . . . .	1,00029438	—	—
Linie E oder gelbgrüner Strahl . .	—	1,00029484	1,00029485
„ F „ blauer Strahl . . .	1,00029530	1,00029544	1,00029545
„ G „ indigblauer Strahl . .	1,00029654	—	—
„ H „ äußerster violetter Strahl	—	1,00029745	1,00029751

Hiernach wäre das Dispersionsvermögen der Luft 0,013 oder halb so groß als dasjenige des Steinsalzes. — Montigny erörtert ferner den Einfluss des Dispersionsvermögens der Luft für die Berechnung der genauen Stellung verschieden gefärbter Sterne.

(1) In einfachster Form  $n = a + \frac{b}{l^2}$ , worin  $l$  die einem gefärbten Strahl entsprechende Wellenlänge,  $a$  und  $b$  für die nämliche Substanz Constanten bezeichnen. Im vorliegenden Fall kommt aber die dem leeren Raume, dem freien Aether, entsprechende Wellenlänge  $\lambda$  zur Geltung. Da aber  $\frac{\lambda}{l} = n$ , so wäre streng genommen die Gleichung dritten Grades  $n^3 - an^2 = \frac{b}{l^2}$  für die Rechnung anzuwenden, doch kann man sich zur Vereinfachung der letzteren darauf beschränken, die der Luft entsprechenden Wellenlängen  $l$  auf den leeren Raum zu reduciren durch Multiplication mit demjenigen Index der ersten Verticalreihe, welcher sich dem gesuchten Index je am meisten nähert.

Künstliches  
Spectrum mit  
einer  
Fraunhofer'schen  
Linie.

Läßt man, nach A. Wüllner (1), durch eine Geißler'sche Spectralröhre der gewöhnlichen Form mit Hülfe der Holtz'schen Maschine in rascher Folge die Entladungen einer Leydener Flasche von etwa ein Quadratfuß innerer Belegung bei sehr kleiner Schlagweite hindurchgehen, während die Röhre vor dem Spalte eines Spectrometers sich befindet, so sieht man zunächst das Spectrum des in der Röhre eingeschlossenen Gases, wie beim Durchgang eines kräftigen Inductionsstroms. Vergrößert man die Schlagweite nur wenig, so tritt zu dem Spectrum des Gases die Natriumlinie, wie sie sich auch zeigt, wenn man bei Anwendung des Inductionsstroms den vor dem Spalt befindlichen capillaren Theil des Spectralrohrs erhitzt. Die Natriumlinie ist bei passend gewählter Schlagweite so hell, daß sie die Linien des Gasespectrums, etwa des Wasserstoffs, wenn man eine Wasserstoffspectralröhre genommen, an Intensität weit übertrifft. Vergrößert man die Schlagweite um ein Geringes, so treten noch die hellen Linien des Calciumspectrums hinzu in größter Schönheit und Schärfe. Geht man dann über die Schlagweite, die dieses Spectrum geliefert hat, noch hinaus, so ändert sich die ganze Erscheinung. Die Lichtlinie in der Spectralröhre wird von blendender Helligkeit, so daß sie selbst bei Tageslicht betrachtet ein langandauerndes Nachbild im Auge liefert. Im Spectrometer zeigt diese Lichtlinie ein bedeutend helles continuirliches Spectrum, in welchem jedoch die Stelle der Natriumlinie vollständig dunkel erscheint. Daß diese *eine* dunkle Linie gerade so entsteht, wie nach Kirchhoff die Fraunhofer'schen des Sonnenspectrums, ergibt sich deutlich durch eine Betrachtung der Röhre nach dem Versuche: Die Innenwand des capillaren Rohrs zeigt sich nämlich dann durch losgerissene Glassplitter sehr stark corrodirt, so daß nach öfterer Wie-

(1) Pogg. Ann. CXXXV, 174; im Auss. Chem. News XIX, 40.

derholung des Versuchs das Glas vollständig matt geworden ist. Diese Glassplitter, welche jeder Entladungsschlag losreißt, kommen durch denselben zu lebhaftestem Glühen und das Licht dieser glühenden festen Theile liefert das blendende continuirliche Spectrum. Diese festen Theile glühen nun aber in einer Atmosphäre von Natriumdampf und dieser hält dasselbe Licht, welches man vor dem Losreißen der festen Theile beobachtete, in sich zurück; es bildet sich in Folge dessen dort, wo dieses Licht im Spectrum sein mußte, eine dunkle Stelle. Die ebenfalls zu erwartenden dunklen Linien des Calciums und diejenigen des Gases konnten nicht wahrgenommen werden.

Künstliches  
Spectrum mit  
einer  
Fraunhofer'schen  
Linie.

A. Wüllner (1) hat außer dem aus einzelnen hellen Linien bestehenden Spectrum zweiter Ordnung des *Wasserstoffs* von Plücker (2) und dem einer niedrigeren Temperatur angehörenden continuirlichen Spectrum erster Ordnung von Plücker und Hittorf (3) noch ein drittes beobachtet von einer solchen Reichhaltigkeit und Schönheit der Schattirung, daß es schwer zu beschreiben ist. Es zeigte sich dasselbe in einer ziemlichen Anzahl Geißler'scher Wasserstoffspectralröhren immer dann, wenn sie bei gut wirkendem Inductionsapparat längere Zeit gebraucht waren und nun durch einen schwächeren Strom erleuchtet wurden. Die Vermuthung, daß auch dieses Spectrum einer niedrigeren Temperatur angehöre, die dadurch entstände, daß bei längerem Gebrauche, etwa durch eine theilweise Schmelzung der Electroden, der Inductionsstrom beim Uebertritt in das Gas einen größeren Widerstand finde, fand ihre Bestätigung u. A. darin, daß der Strom einer Holtz'schen Maschine ohne aufgelegten Condensator in den erwähnten Wasserstoffröhren besonders im Grün deutlich das besagte continuirliche Spectrum zeigte, während bei aufgelegtem

Verschiedene  
Spectren des  
selben Gases.

(1) Pogg. Ann. CXXXV, 497; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 238.  
— (2) Pogg. Ann. CVII, 506 u. 518. — (3) Jahresber. f. 1864, 111.

Verschiedene  
Spectren des-  
selben Gases.

Condensator, wo der electriche Funke in einzelnen Entladungen die Röhre durchsetzte, das schön roth gewordene Licht der Röhre nur die charakteristischen Linien zeigte. Für die Zugehörigkeit des continuirlichen Spectrums zu einer niederen Temperatur findet Wüllner einen ferneren Beweis in gemeinschaftlich mit Bettendorf angestellten Versuchen, bei welchen bei derselben Entladung dem Gas in der Röhre eine verschiedene Dichtigkeit gegeben wurde. Die Helligkeit eines bei gröfserer Dichte sich zeigenden continuirlichen Spectrums nahm bei allmäliger Verdünnung in von Wüllner näher geschildeter Weise ab, während die drei Wasserstofflinien immer glänzender wurden. Ebenso wie bei gröfserer Dichtigkeit trat auch bei sehr starker Verdünnung das continuirliche Spectrum auf; also stets, wie Wüllner nachweist, unter den Bedingungen für eine niedrigere Temperatur. — Entsprechende Versuche ergaben für den *Sauerstoff* ebenfalls drei unterschiedene Spectra mit dem Inductionsstrom, je nachdem das Gas in der Röhre mehr oder weniger dicht war. Auch für ihn wurde das continuirliche Spectrum als das der niedrigen, das aus den Liniengruppen bestehende als das der höchsten Temperatur entsprechende erkannt. — Der *Stickstoff* lieferte nur die beiden bekannten Spectren, und es war nicht möglich, ohne Anwendung der Leydener Flasche das erste Spectrum in das zweite überzuführen.

Blitzspectren.

Nach Beobachtungen von A. Kundt (1) zerfallen die Spectren der Blitze in zwei Gruppen: bei Funken- oder Zickzackblitzen, deren Licht stets mehr oder weniger weifs ist, sind die Spectren gebildet von einzelnen hellen Linien; bei Flächenblitzen, deren Licht meist roth, zuweilen violett oder bläulich ist, bestehen die Spectren aus einer gröfseren Zahl ziemlich gleichmäfsig heller und regelmäfsig liegender Bänder. Einigemal wurden die verschiedenen Spectren

(1) Pogg. Ann. CXXXV, 315; N. Arch. ph. nat. XXXIII, 348.

bei einem und demselben Blitze gesehen, und bei dem Gewitter am 10. August auf 6 Linienspectren 11 Bandspectren gezählt. Die Neutralisation eines electrischen Körpers kann auf dreifache Weise geschehen: durch Funken-, Glimm- oder Büschelentladung. Während der Funke in der Luft je nach der Materie der Körper, zwischen denen er überspringt, mehr oder weniger weiß ist, ist die Farbe des Büschels roth oder violett, die der Glimmentladung violett oder bläulich (1). Ein Funke zeigt immer ein aus hellen Linien bestehendes Spectrum. Dagegen stimmt das Spectrum der Büschel- und Glimmentladung nach Schimkow (2) mit dem, besonders im Blau und Violett aus gleichmäßigen Bändern bestehenden zweiten Spectrum der ersten Ordnung des Stickstoffs überein, welches von Plücker und Hittorf (3) beschrieben wurde. Genau das gleiche Ansehen wie dieses Spectrum zeigt ein Theil der Blitz-Bandspectren, während ein anderer Theil mehr dem ersten Spectrum erster Ordnung des Stickstoffs (3) ähnlich war und auch Bänder im Roth und Grün deutlich zeigte.

Die Blitzbeobachtungen von J. Herschel (4) gaben ein mehr oder weniger helles continuirliches, von zahlreichen hellen Linien durchkreuztes Spectrum von beständig sich änderndem Ansehen wegen der wechselnden Leuchtkraft. Bei großer Helle des Spectrums ist der rothe Theil sehr auffallend, wiewohl im Allgemeinen das Spectrum bei  $D + 0,34$  ( $E = D + 1,38$ , Kirchhoff's 120,7  $= D + 0,55$ ) abgebrochen erscheint, wenn auch ein matter Fortsatz häufig bei hellen Blitzen sichtbar wird und sehr helle ein glänzend rothes, von einer hellen Linie gekreuztes Ende hervorbringen. In dem leuchtenden Spectrum fand Herschel eine schmale scharf bestimmte Linie bei  $D + 2,20$

(1) Vgl. Dove, Jahresber. f. Physik von Fr. Zammerer f. 1867, 131. — (2) Jahresber. f. 1866, 82. — (3) Jahresber. f. 1864, 111. — (4) Phil. Mag. [4] XXXVII, 142; Lond. E. Soc. Proc. XVII, 61.

(wahrscheinlicher Beobachtungsfehler ungefähr  $\pm 0,02$ ), welche Er für eine Stickstofflinie hält; die nächsthervorragende liegt etwa bei  $D + 3,58$  ( $F = D + 2,73$ , Kirchhoff's  $232,5 = D + 3,50$ ), sie ist breiter, weniger lebhaft und an den Rändern nicht so genau bestimmt; außerdem finden sich einige andere deutliche, aber mit der ersten nicht vergleichbare Linien.

Nordlicht-  
spectrum.

O. Struve (1) hat durch Spectralbeobachtungen des Nordlichts gefunden, daß dessen Licht monochromatisch ist, indem es eine einzige gelbliche Linie liefert, welche sehr nahe auf der Grenze des Gelben und Grünen, aber doch schon mehr in letzterem liegt.

Flammen-  
spectren koh-  
lenstoffhalti-  
ger Gase.

A. Lielegg (2) hat der Wiener Academie eine Abhandlung vorgelegt, in welcher die Entwicklung des rothen Theils des Leuchtgasspectrums und diejenige des am meisten abgelenkten lavendelgrauen Theiles des Elayspectrums eingehend beschrieben und die Lage der hierin sich zeigenden hellen und dunklen Linien durch Messung bestimmt wird. Lielegg gelangt ferner durch den Vergleich der Spectren der Kohlenwasserstoffe und des Kohlenoxyds [Bessemerflamme (3)], zu der Ansicht, daß Gase, welche sich bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung nur quantitativ von einander unterscheiden, wie dieß bei den Kohlenwasserstoffen der Fall ist, das gleiche Spectrum geben, und die sich zeigenden Unterschiede eben nur von der größeren oder geringeren Entwicklung des Spectrums abhängen; daß aber die Spectren jener Gase von qualitativ verschiedener chemischer Zusammensetzung, wie des Cyans und des Kohlenoxyds, sowohl unter sich als auch in Bezug auf das Spectrum der Kohlenwasserstoffe so wesentliche Verschiedenheiten darbieten, daß ihre Entstehung

(1) N. Petersb. Acad. Bull. XIII, 49. — (2) J. pr. Chem. CIII, 507; Wien. Anz. 1868, 81; Instit. 1868, 320; Wien. Acad. Ber. LVII (zweite Abth.), 593. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1867, 106.

keineswegs einem und demselben Körper, nämlich dem glühenden Kohlenstoffe in dampfförmigem Zustande, zuzuschreiben ist.

J. H. Freeman (1) hat die Reihenfolge bestimmt, in welcher bei steigender Temperatur verschiedene Spectral-Spectrum von Kalium und von Baryum.linien des Kaliums und solche des Baryums erscheinen. Da die Verbrennungstemperatur von Kaliumchlorat und Schwefel viel höher ist als diejenige von Kaliumnitrat und Schwefel, so wurde eine stufenweise Temperatursteigerung erlangt, indem einer Mischung von Kaliumnitrat, Schwefel und Kohle nach und nach größere Mengen von Kaliumnitrat abgebrochen und durch Kaliumchlorat ersetzt wurden, für die Untersuchung der Baryumlinien unter Zusatz von Chlorbaryum. Folgende Zusammenstellung, in welcher die Linien nach der Bunsen-Kirchhoff'schen Scale bezeichnet sind, giebt die Reihenfolge des Erscheinens von der niederen Temperatur an gerechnet :

*Kaliumspectrum* : Zuerst die Linien bei 130, 430, die dreifache Linie bei 1120 und die Linie bei 3160; die dreifache Linie bei 1530; die dreifache Linie bei 1300; die dreifache Linie bei 1760; aber die Linie in dem Blau blieb unsichtbar, selbst als sämtliches Kaliumnitrat durch Chlorat ersetzt war.

*Baryumspectrum* : Zuerst entsteht, wenn dem Kaliumnitrat  $\frac{1}{10}$  Aeq. Kaliumchlorat beigemischt ist, die scharfe Linie bei 1330; die Linien bei 1730 und 1620; 1780; 1670 und 1530; 1840 und 830; 990; 910; 750; 1920.

Reynolds (2) hat das Verhalten verschiedener Absorptionsspectren von Farbstofflösungen.Farbstofflösungen mit einem Spectroscop geprüft, welches ein Schwefelkohlenstoffprisma von  $59^\circ$  brechender Kante enthält, nämlich von Alizarin und Rufigallussäure, Murxyd aus Harnsäure und Purpurfarbstoff aus Amalin-

(1) Chem. News XVIII, 1. — (2) J. pr. Chem. CV, 358; Chem. News XVIII, 49.



säure, einer Abkochung von Campecheholz, einer wässrigen Infusion von Brasilienholz, eines weingeistigen Infuses von Rothholz.

Abgeändertes  
Spectroscop  
zur Mineral-  
prüfung.

J. E. Reynolds (1) hat das Spectroscop für Prüfung von Mineralien in der Weise abgeändert, daß der Beobachter auch während des Hereinschauens die ganze Vorrichtung, den Spalt und die Flamme mit der zu untersuchenden Probe übersieht. Letztere wird gepulvert und mit reinem Wasser angerührt untersucht; dann nach Zusatz eines Tropfens reiner Salzsäure, und zuletzt nach mehrere Minuten langer Einwirkung eines Tropfens einer Mischung von Fluorwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure.

Anwendung  
des Spectral-  
apparats zur  
optischen  
Krystallun-  
tersuchung.

L. Ditscheiner (2) hat die mathematisch-optische Begründung, Beschreibung und Zeichnung eines Instruments gegeben, in welches auch jedes v. Kobell'sche (3) Stauroscop leicht umgewandelt werden kann, wenn nur die in diesem verwendete, senkrecht auf die optische Axe geschnittene Calcitplatte durch eine parallel der optischen Axe geschnittene Quarz- oder auch Calcitplatte ersetzt wird, und man dann diesen Apparat vor die Spalte eines beliebigen Spectralapparats bringt, oder auch die Beobachtung durch ein vorgesetztes kleines Prisma mit freiem Auge ausführt. Man ist mit demselben nicht nur im Stande, durch die Beobachtung der Lage und Intensität dunkler Interferenzstreifen die Lage der Hauptschwingungsrichtungen zu bestimmen, sondern es ergibt sich auch die Lage der Hauptschwingungsrichtung für den schneller wie für den langsamer durch die Krystallplatte gehenden Strahl unmittelbar. Auch läßt sich der Apparat zur Bestimmung des optischen Characters der Krystalle benutzen. Für letzteren Zweck jedoch kann jeder belie-

(1) Phil. Mag. [4] XXXVI, 129. — (2) Wien. Acad. Ber. LVIII (zweite Abth.), 15; in kurz. Ausz. Wien. Anz. 1868, 136. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1855, 139.

bige Spectralapparat dienen. Man hat vor die Spalte einen Nicol zu stellen, so daß das aus ihm austretende Licht unter  $45^\circ$  gegen diese Spalte schwingt. Vor dem Oculare des Beobachtungsfernrohrs bringt man einen zweiten Nicol oder eine Turmalinplatte in paralleler oder gekreuzter Stellung gegen die ersten an. Die Collimatorlinse bedeckt man vollständig mit einer zur optischen Axe parallel geschnittenen Quarzplatte, so daß ihre optische Axe parallel der Spalte ist. Es erscheinen dann im Spectrum schöne schwarze, nahezu gleichweit von einander abstehende Interferenzstreifen. Bringt man aber bei unveränderter Stellung der beiden Nicole und der Quarzplatte eine Krystallplatte, etwa eine Gypsplatte, vor das Objectiv des Beobachtungsfernrohrs, so findet sich nicht nur die Lage sondern auch die Intensität der nun im Spectrum auftretenden Streifen gegen jene, welche die Glasplatte allein gegeben, wesentlich verändert. Im Allgemeinen treten die Interferenzstreifen an den verschiedenen Stellen des Spectrums mit verschiedener Schärfe auf. An manchen derselben sind sie vollkommen schwarz, an anderen wieder nur sehr schwach. Nur bei drei bestimmten Lagen der Krystallplatten treten sie an allen Stellen des Spectrums mit gleicher Schärfe auf. Wenn die Schwingungsrichtung der sich langsamer durch die Krystallplatte fortpflanzenden Strahlen parallel ist der optischen Axe der fixen Quarzplatte, erscheinen die Interferenzstreifen wieder nahezu gleichweit abstehtend, vollkommen schwarz, aber viel zahlreicher als bei allein angewendeter Quarzplatte. Wenn die Hauptschwingungsrichtungen der Krystallplatte mit jenen der Quarzplatte einen Winkel von  $45^\circ$  bilden, so hat die Krystallplatte auf die Erscheinung keinen Einfluß. Wenn aber endlich nach abermaligem Drehen um  $45^\circ$  die Schwingungsrichtung des sich schneller durch die Krystallplatte bewegenden Strahls parallel zu der optischen Axe der Quarzplatte sich gestellt hat, erscheinen wieder die Interferenzstreifen in gleichen Abständen, aber viel weiter von

Anwendung  
des Spectral-  
apparats zur  
optischen  
Krystallun-  
tersuchung.

Anwendung  
des Spectral-  
apparats zur  
optischen  
Krystallun-  
tersuchung.

einander entfernt als in den beiden früheren Fällen. Mit Hilfe dieser Thatsache ist man sehr leicht im Stande, die Bestimmung sowohl der Lage der optischen Hauptschnitte als auch des optischen Characters einer Substanz vorzunehmen. Bei der letztbeschriebenen Vorrichtung kann man die zu untersuchende Krystallplatte der Bequemlichkeit wegen mit der Hand vor der Objectivlinse des Fernrohrs drehen und so in die nöthigen Lagen bringen. Dieser Apparat ist selbstverständlich auch anwendbar, um die Dispersion der optischen Hauptschnitte für die verschiedenen Farben des Spectrums zu ermitteln. Man muß in einem solchen Falle die zu untersuchende Platte um verschiedene Winkel drehen, um die Interferenzstreifen an den verschiedenen Stellen des Spectrums vollkommen scharf zu erhalten. Ist die drehbare Krystallplatte sehr dünn, so gelingt es beim Drehen derselben um  $90^\circ$  zweimal eine den durch Krystallplatten hervorgerufenen Talbot'schen Streifen ganz ähnliche Erscheinung hervorzurufen. Es treten auch hier die Interferenzstreifen an manchen Stellen vollkommen schwarz auf, während sie an dazwischen liegenden ziemlich breiten Stellen gänzlich mangeln. Die Theorie hat ergeben, daß dies eintritt, so oft eine der beiden Hauptschwingungsrichtungen der Krystallplatte mit der optischen Axe der Quarzplatte einen Winkel von  $30^\circ$  bildet.

Brechender  
Winkel der  
Spectroscop-  
Prismen.

Ed. C. Pickering (1) hat die Wirkungen von Spectroscop-Prismen von verschiedener Form mit einander verglichen und kam zu dem Ergebniss, daß ein brechender Winkel von  $64^\circ$  statt von  $45^\circ$  mehr als die doppelte Dispersion bei einem eben so kleinen Lichtverlust giebt, und nach allen Berechnungen ein Prisma von  $60^\circ$  einem solchen von  $45^\circ$  vorzuziehen sei.

(1) Phil. Mag. [4] XXXVI, 89; Sill. Am. J. [2] XLV.

W. Huggins (1) hat zur Beobachtung der Spectren von Meteoriten und ihrer Schweife ein Handspectrum-  
Telescop ersonnen, welches wesentlich aus einem kleinen achromatischen Telescop von weitem Gesichtsfeld und aus einem vor dessen Objectivglas angebrachten Prisma besteht, welches letzteres aus einem dichten Flintglasprisma und aus zwei Crownglasprismen zusammengesetzt ist.

Spectrum-  
Telescop.

(1) Phil. Mag. [4] XXXV, 239.



# Unorganische Chemie.

---

Allgemei-  
nes.

Einfluß der  
Verdünnung  
auf die Wir-  
kung von  
Gasen.

W. Müller (1) hat im Verfolg Seiner früheren Untersuchungen (2) gefunden, daß die Einwirkung des Wasserstoffs auf Eisenoxyd (Eisenglanz) in hoher Temperatur durch Gegenwart von Stickstoff und ebenso durch Verdünnung in noch höherem Grade beeinträchtigt wird, als dies für die Einwirkung des Wasserstoffs auf Hammerschlag beobachtet war. Auch die Reduction des Eisenoxyds durch Kohlenoxyd wird durch Stickstoff in derselben Weise gehindert. Dagegen zeigt sich dieser Einfluß des Stickstoffs nicht bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Bleioxyd, Zinnoxyd, Antimonoxyd und Manganoxyduloxyd bei genügend hoher Temperatur und eben so wenig bei der Absorption des Sauerstoffs durch Metalle. Müller sieht in diesem Verhalten des mit fremden Gasen gemischten oder verdünnten Wasserstoffs eine Analogie mit dem Lösungsvermögen concentrirter und verdünnter Säuren für Oxyde und Salze.

Sauerstoff.

Ganz reiner Sauerstoff läßt sich nach R. Böttger (3)

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 336; Zeitschr. Chem. 1868, 605. —

(2) Jahresber. f. 1866, 100. — (3) Jahresber. d. physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. 1867 bis 1868, S. 68; J. pr. Chem. CVII, 48.

aus einer Mischung gleicher Theile Bleisuperoxyd und Barymsuperoxyd durch sehr verdünnte Salpetersäure (specif. Gew. 1,064) entwickeln. Die trockene Mischung der beiden Superoxyde verändert sich beim Aufbewahren nicht.

Nach Robinet (1) entzündet eine Mischung von Sauerstoff und Stickstoff einen glimmenden Span nur dann, wenn sie mindestens 40 Volumprocente Sauerstoff enthält.

E. Frankland (2) hat einige weitere Thatsachen mitgetheilt, welche die von Ihm gegebene Theorie der leuchtenden Flammen (3) unterstützen. Die Flamme des im Sauerstoff brennenden Wasserstoffs und in noch höherem Grade die des Kohlenoxyds werden unter einem Druck von zehn Atmosphären hell leuchtend und geben ein continuirliches Spectrum. Der electriche Funke zeigt ein um so glänzenderes Licht, je dichter das Gas oder der Dampf ist, in welchem er überspringt. Die schwache Lichtentwicklung, welche Phosphor bei seiner Verbrennung in Chlorgas giebt, obgleich das Verbrennungsproduct ( $\text{PCl}_5$ ) eine bedeutende Dichte hat, scheint nur auf der verhältnismässig niedrigen Temperatur der Flamme zu beruhen. Stark erhitzter Phosphordampf verbrennt in heissem Chlor mit glänzendem weissem Lichte. — H. Sainte-Claire Deville (4) hat aus Veranlassung dieser Mittheilung Frankland's Seine Ansichten über denselben Gegenstand dargelegt.

Sauerstoff.

Verbrennung.  
Theorie der  
leuchtenden  
Flammen.

(1) Compt. rend. LXVI, 1344; Zeitschr. Chem. 1868, 568; Dingl. pol. J. CXC, 30. — (2) L. R. Soc. Proc. XVI, 419; Phil. Mag. [4] XXXVI, 309; Sill. Am. J. [2] XLVI, 394; Chem. News XVIII, 62, 116; Ann. chim. phys. [4] XVI, 103; Compt. rend. LXVII, 736; Instit. 1868, 346; N. Arch. ph. nat. XXXVII, 77; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 308; J. pr. Chem. CV, 189; Zeitschr. Chem. 1868, 677; Dingl. pol. J. CXCH, 285. — (3) Jahresber. f. 1867, 126. — (4) Compt. rend. LXVII, 1089; Instit. 1868, 404; Phil. Mag. [4] XXXVII, 111; Zeitschr. Chem. 1869, 122; Dingl. pol. J. CXCH, 288.

Ozon.

L. L'hôte und Saint-Edme (1) haben durch einige Versuche bestimmt, bis zu welchem Betrage sich Sauerstoff und Luft in dem Ladd'schen Condensator (2) mit Ozon beladen lassen. Bei Anwendung eines Inductionsapparates von 20 bis 25 Centim. Funkenlänge in der Luft enthielt der austretende Sauerstoff in 10 Litern 15,9 bis 28,7 Mgrm. Ozon, atmosphärische Luft in demselben Volum 2,7 bis 3,8 Mgrm. (3). Oxyde des Stickstoffs fanden Sie in der ozonhaltigen Luft nicht.

Nach Schönbein (4) verwandelt der Amylaldehyd ebenso wie das Bittermandelöl und der Acetylaldehyd (5) den gewöhnlichen Sauerstoff unter dem Einfluß des Sonnenlichtes in activen, sehr rasch in der Form von Dampf, langsamer wenn er in flüssigem Zustande mit Luft geschüttelt wird. In dem flüssigen Aldehyd bleibt das Ozon einige Zeit beweglich gelöst und nachweisbar. Die Schnelligkeit und Intensität, mit welcher die Ozonbildung stattfindet, wenn einige Tropfen des Aldehyds in einer Halbliterflasche mit Sauerstoff oder Luft dem Sonnenlicht ausgesetzt werden, machen diesen Versuch zur Demonstration geeignet.

P. J. Hollmann (6) kam bei Versuchen über das calorische Aequivalent des Ozons (durch Verbrennung von Aethylalkohol, Amylalkohol, Aether, Essigsäure und Ter-

(1) Compt. rend. LXVII, 620; J. pharm. [4] VIII, 349; Phil. Mag. [4] XXXVII, 79. — (2) Dieser zur Ozonezeugung bestimmte Apparat besteht aus sechs mit Zinnpapier überzogenen Glastafeln, welche in einem Holzkasten ohne sich zu berühren disponirt sind, und von welchen die beiden äußersten mit den Polen eines Inductionsapparates verbunden werden. Der von einer Tafel zur andern überspringende Funke streicht durch die Atmosphäre des Kastens, in welchen trockener Sauerstoff oder trockene Luft eingeleitet wird. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1863, 137. — (4) Aus Verhandl. der naturforschend. Gesellschaft zu Basel, 1868 in J. pr. Chem. CV, 226; Instit. 1869, 5. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1861, 98. — (6) Ausz. einer gekrönten Preisschrift, in Archives néerland. des sciences exactes et naturelles III, 260.

pentinöl) zu dem Ergebniss, dass 1 Grm. Ozon bei seiner Umwandlung in gewöhnlichen Sauerstoff 355,5 Wärmeeinheiten entwickelt.

L. Cailliet (1) hat die Beobachtung gemacht, dass Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur unter bestimmten Bedingungen Eisen durchdringen kann. Die Oberfläche einer glatten Eisenplatte war nach dem Eintauchen in ein Bad von verdünnter Schwefelsäure mit blasigen Anschwellungen bedeckt, welche Wasserstoff enthielten. Ein aus zwei zusammengeschweißten Blättern von Eisenblech bestehender geschlossener sackförmiger Behälter, in welchem ein Kupferröhrchen als Gasleitungsröhre eingelöthet war, liess beim Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure rasch Wasserstoff entweichen, bei 40° etwa  $\frac{1}{80}$  der an der äusseren Oberfläche entwickelten Menge (auf 12 Quadratdecimeter Oberfläche in der Minute 4 CC.); der Druck des Gases betrug über 0,35 Met. Quecksilberhöhe. Derselbe Apparat liess, in einer Atmosphäre von Wasserstoff evacuiert, keine Spur dieses Gases bei gewöhnlicher Temperatur durchdringen. Gegossene Stahlplatten von 0,4 bis 1 MM. Dicke zeigten dasselbe Verhalten. — Cailliet erklärt diese Erscheinungen durch die Annahme, dass die Säure in die äussere Schicht des Eisens eindringt und Wasserstoff entwickelt, welcher durch die Benetzung des Eisens am Entweichen nach Aussen gehindert, durch die capillaren Zwischenräume des nicht benetzten Theils gepresst wird.

Graham's Untersuchungen (2) über die Einschliessung (*occlusion*) von Gasen durch Metalle hatten ergeben, dass Wasserstoff von Palladium, Platin und Eisen zwar mit Leichtigkeit und in grosser Menge aufgenommen wird, wenn das zum Glühen erhitzte Metall im Gasstrom erkaltet, dass aber bei niedriger Temperatur die Ein-

Wasser-  
stoff.

Occlusion des  
Wasserstoffs  
durch Metalle.  
Wasserstoff-  
palladium.

(1) Compt. rend. LXVI, 847; Instit. 1866, 163; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 125. — (2) Jahresber. f. 1866, 47 ff.



Occlusion des  
Wasserstoffs  
durch Metalle.  
Wasserstoff-  
palladium.

schließung nur unsicher und in geringem Grade erfolgt und an der atmosphärischen Luft unter gewöhnlichem Druck wieder theilweise aufgehoben wird. Nach weiteren Versuchen desselben Forschers (1) binden die genannten Metalle auch bei niederer Temperatur Wasserstoff reichlich und mit Festigkeit, wenn derselbe im Entwicklungszustand mit ihnen in Berührung kommt. Zink nimmt in verdünnter Schwefelsäure keinen Wasserstoff auf; bringt man in der sauren Flüssigkeit eine dünne Palladiumplatte mit dem Zink in metallische Berührung, so beladet sich dieselbe mit Wasserstoff und später tritt dieser auch an ihrer Oberfläche aus. In einer Stunde nahm bei 12° eine solche Palladiumplatte ihr 173faches Volum Wasserstoff auf. Als negative Electrode für eine Batterie von sechs Bunsen'schen Elementen angewendet, ergab die Platte eine noch stärkere Absorption; die Wasserstoffentwicklung war während der ersten 20 Secunden vollständig unterdrückt und die Absorption betrug schließlich das 200,4fache Volum des Metalls, während dieselbe Platte beim Erkalten in einer Wasserstoffatmosphäre nur ihr 90 faches Volum einschloß. Der so gebundene Wasserstoff zeigt bei niederer Temperatur keine merkliche Spannung; er entweicht im Vacuum selbst nicht spurweise bei gewöhnlicher Temperatur, leicht aber und vollständig beim Erhitzen auf 100° und darüber, oder wenn das Metall als positive Electrode in eine Zersetzungszelle eingeschaltet wird; es nimmt dabei keinen Sauerstoff auf. Der Luft ausgesetzt erhitzt sich solches wasserstoffhaltige Metall zuweilen plötzlich und verliert den Wasserstoff dann durch Oxy-

(1) L. R. Soc. Proc. XVI, 422; Phil. Mag. [4] XXXVI, 63; Chem. News XVIII, 55; Ann. chim. phys. [4] XIV, 315; Compt. rend. LXVI, 1014; Instit. 1868, 194; Bull. soc. chim. [2] XI, 406; N. Arch. ph. nat. XXXII, 148; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 284; Pogg. Ann. CXXXIV, 321; J. pr. Chem. CIV, 298; Dingl. pol. J. CXCI, 210; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 449.

dation. Platin nimmt unter gleichen Bedingungen (als negative Electrode) ebenfalls Wasserstoff auf (in einem Versuche betrug derselbe das 2,19fache Volum des Metalls), wodurch es in den bekannten Polarisationszustand versetzt wird; es giebt den gebundenen Wasserstoff erst in der Nähe der Rothglühhitze im Vacuum, oder als positiver Pol in der Zersetzungszelle ab. Sauerstoff wird von Platin eben so wenig als von Palladium absorbirt. Weiches Eisen nimmt in verdünnter Säure etwas Wasserstoff auf (in einem Versuch 0,57 Vol.) und läßt denselben im Vacuum ebenfalls erst nahe bei Glühhitze entweichen. Bei niederer Temperatur werden demnach Platin, Palladium und Eisen vom Wasserstoff nicht durchdrungen, bei hoher Temperatur dagegen mit Leichtigkeit. Graham nimmt an, daß auch im letzteren Falle eine Einschließung oder Verdichtung des Wasserstoffs durch das Metall vorhergehe und daß auch bei sehr hohen Temperaturen noch eine kleine Menge Wasserstoff von dem Metall zurückgehalten werden kann, wiewohl Ihm die Nachweisung desselben nur einmal (durch rasches Eintauchen eines in einer Wasserstoffflamme erhitzten Palladiumbleches in kaltes Wasser) gelang; der eingeschlossene Wasserstoff betrug kalt gemessen das 1,30fache Volum des Metalls. Platin gab bei gleicher Behandlung nur 0,06 Volume. — Die mit der Temperatur rasch steigende Schnelligkeit des Durchgangs der Gase ist dem Volum derselben, welches von den Metallen bei niederer Temperatur aufgenommen wird, nicht proportional. Schmiedeeisen nimmt mehr Kohlenoxyd (sein 4faches Volum) als Wasserstoff auf; gleichwohl läßt eine 1,7 MM. dicke gasfrei gemachte schmiedeeiserne Röhre in der Rothglühhitze für 1 Quadratmeter Oberfläche in der Minute nur 0,284 CC. Kohlenoxyd und dagegen 76,5 CC. Wasserstoff durchdringen. Eine Palladiumröhre ließ bei 265° in der Minute für ein Quadratmeter Oberfläche 327 CC. Wasserstoff durch die Wandungen gehen, in der Glühhitze (Goldschmelzhitze) 3992,2 CC., von Kohlensäure bei der-

Occlusion des  
 Wasserstoffs  
 durch Metalle.  
 Wasserstoff-  
 palladium.

Oscillation des  
Wasserstoffs  
durch Metalle.  
Wasserstoff-  
palladium.

selben hohen Temperatur nur 1,86 CC. (ob dieser Durchgang der Kohlensäure vielleicht auf einer merklichen Porosität des Palladiums beruht, betrachtet Graham als fraglich). Als durch eine kleine Palladiumröhre von 3 MM. innerem Durchmesser und 0,3 MM. Wandstärke eine Mischung gleicher Volume Wasserstoff und Kohlensäure geleitet wurde, entwichen an der Außenseite derselben im Vacuum bei Rothglühhitze 1017,5 CC. ganz reinen Wasserstoffs in der Minute für 1 Quadratmeter Oberfläche. Die rasche Verbreitung des Wasserstoffs (und theilweise des Kohlenoxyds) in Palladium, Platin und Eisen bei sehr hohen Temperaturen und den Durchgang durch diese Metalle erklärt Graham, indem Er sich auf die an dünnen Kautschouplatten beobachteten Erscheinungen stützt, durch die Annahme einer Lösung des flüssigen Gases in dem colloidalen Metall. Die Lösungsaffinität dieser Metalle scheint auf die genannten beiden Gase beschränkt zu sein.

In dem mit Wasserstoff mehr oder weniger gesättigten Palladium nimmt Graham dagegen die Existenz eines Hydrürs (Wasserstoffpalladium) an und auch dem Platin legt Er die Tendenz zur Bildung eines solchen bei, die aber durch den aufgenommenen Wasserstoff nur unvollständig befriedigt werde. Der Wasserstoff wird von dem Platin nach Seiner Ansicht theilweise (als Molecül) gebunden und polarisirt und erhält hierdurch gesteigerte Anziehung zu Sauerstoff. Hierauf beruhe die Eigenschaft des Platins, Wasserstoff an der Luft zu entzünden, oder Alkohol, Aether und andere Körper zu oxydiren, indem der Wasserstoff oder ein analoger oxydirbarer Bestandtheil dieser Verbindungen in ähnlicher Weise polarisirt werde. — Palladium nahm, als es in der Form von schwammigem Pulver oder von geschmiedetem Blech im Wasserstoffstrom erhitzt wurde und darin erkaltete, sein 655 faches Volum des Gases auf; in der Form von compacten Blättchen, wie es electrolytisch aus einer Lösung des Chlortürs (1,6 Thl. in 100 Thl. Wasser) auf einem als negativer Pol dienenden

Platindraht bei Anwendung einer einzigen grossen Zelle gefällt wird, 982,14 Vol. (bei 11° und 756 MM. Druck); auf 1,002 Grm. Palladium demnach 0,0073 Grm. Wasserstoff, oder auf 1 Atom (Pd) 0,772 Atome Wasserstoff, welches Verhältniss Graham als eine Annäherung zur Zusammensetzung eines Hydrürs von der Formel PdH betrachtet. Es gelang nicht, durch Zersetzung von schwefels. Palladiumoxydul mit unterphosphorigs. Natron Palladiumhydrür darzustellen; das gefällte schwarze Pulver zersetzte sich bei 0° rasch unter Entwicklung von Wasserstoff und hinterliess amorphes reines und von Wasserstoff freies Metall, welches die Eigenschaft Wasserstoff zu condensiren erst erhielt, nachdem es durch Erhitzen zum Rothglühen in graues Palladium verwandelt war (1).

In einer neueren Abhandlung (2), über deren Inhalt wir hier zugleich berichten, bespricht Graham einige Eigenschaften des mit Wasserstoff beladenen Palladiums, in welchen Er den Beweis dafür sieht, daß dasselbe als eine Legirung von Palladium mit metallischem Wasserstoff, dem *Hydrogenium*, zu betrachten ist. — Aus Draht von geschmiedetem Palladium dargestellt zeigt das Wasserstoffpalladium noch die Farbe und den Glanz des Palladiums. Seine Zähigkeit ist nur wenig (im Verhältniss von 100 : 81,3) verringert. Seine electrische Leitfähigkeit beträgt 5,9, wenn

Metallischer  
Wasserstoff  
(Hydroge-  
nium).

(1) A. Wurtz hat (Compt. rend. LXVIII, 111; Zeitschr. Chem. 1869, 134) gelegentlich dieser Mittheilung über eigene erfolglose Versuche zur Darstellung eines Palladiumhydrürs berichtet. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 212; Chem. News XX, 16; Sill. Am. J. [2] XLVII, 417; Compt. rend. LXVIII, 101; Ann. ch. phys. [4] XVI, 188; Instit. 1869, 17; Bull. soc. chim. [2] XI, 408; J. pharm. [4] IX, 180; X, 168; Pogg. Ann. CXXXVI, 317; Ann. Chem. Pharm. CL, 353; J. pr. Chem. CVI, 426; Zeitschr. Chem. 1869, 132; Dingl. pol. J. CXCI, 382. — Vgl. ferner über einige die Angaben von Graham bestätigende Versuche von R. Böttger, Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M., 1867 bis 1868, 61; J. pr. Chem. CVII, 41; N. Repert. Pharm. XVIII, 490.

Metallischer  
Wasserstoff  
(Hydroge-  
nium).

die des reinen Kupfers = 100 gesetzt wird (die des reinen Palladiums ist dann = 8,10, die einer Legirung von 80 pC. Kupfer und 20 pC. Nickel = 6,63). Es besitzt deutlichen Magnetismus. Seine Dichte ist geringer als die des reinen Palladiums. Da dieselbe durch Wägen in Wasser (wegen Entwicklung von Gasblasen) nicht bestimmt werden kann, so leitete Graham sie aus der Volumzunahme ab, welche das Palladium durch die Aufnahme des Wasserstoffs erfährt und berechnete dieselbe aus der linearen Ausdehnung des Palladiumdrahtes unter der Voraussetzung, daß die letztere nach allen Dimensionen gleichförmig ist und daß das Palladium sowohl als das Hydrogenium ihr Volum bei der Vereinigung nicht ändern. Der nach vorläufigem Ausglühen genau gemessene Draht wurde als negativer Pol neben einem gleich langen positiven Pol von Platindraht in ein Voltameter gebracht, nach der theilweisen oder vollständigen Sättigung mit Wasserstoff abermals gemessen und nun der Wasserstoff durch Glühen im Vacuum ausgetrieben und sein Volum bestimmt. Beispielsweise ergab die Rechnung, daß das specif. Gewicht eines Drahtes, welcher sein 936faches Volum Wasserstoff aufgenommen hatte, von 12,3 auf 11,79 gesunken war und hiernach aus 95,32 Vol. Palladium und 4,68 Vol. Hydrogenium bestand. — Mit dem Austreiben des Wasserstoffs, mag dieses durch Glühen im Vacuum oder dadurch bewerkstelligt werden, daß der Draht als positive Electrode in eine Zersetzungszelle gebracht wird, erfährt jedoch das Palladium eine Längscontraction, welche gewöhnlich etwas beträchtlicher ist als die vorhergegangene lineare Ausdehnung; gleichzeitig dehnt es sich in den anderen Dimensionen etwas aus, da sein specifisches Gewicht sich bis zu 12,18 oder 12,12 erniedrigen kann. Die Contraction, die zuweilen bis zu 15 pC. der ursprünglichen Länge beträgt, tritt bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs immer wieder ein; zugleich wird aber die Structur des Drahtes verändert und (durch das Ausglühen) sein Absorptionsvermögen bedeutend ver-

mindert. Durch Austreiben des Wasserstoffs mittelst der Electrolyse in saurer Flüssigkeit (wobei sich etwas Palladium löst) erhält er dasselbe wieder. — Das spezifische Gewicht des Hydrogeniums selbst berechnete Graham aus der Volumzunahme des Drahtes und der Menge des aufgenommenen Wasserstoffs, und zwar zunächst unter der Annahme, daß die erwähnte Längscontraction des Drahtes erst bei dem Austritt und nicht schon bei der Absorption des Wasserstoffs erfolge. Er fand dieselbe nach dem mittleren Ergebniss einer größeren Zahl von Versuchen, bei welchen die Sättigung des Drahtes eine sehr verschiedene war,  $= 1,951$ . Nimmt man dagegen an, daß die Contraction schon während der Aufnahme des Wasserstoffs erfolgt und daß demnach die scheinbare Ausdehnung um eben so viel verringert wird, so ergibt sich aus denselben Bestimmungen die Dichte des Hydrogeniums nur  $= 0,854$  bis  $0,872$ . Weitere Versuche Graham's (1) mit einigen Legirungen des Palladiums haben die Richtigkeit dieser letzteren Annahme außer Zweifel gesetzt. Mit Gold, Platin, Silber und Nickel giebt das Palladium durch Zusammenschmelzen hämmerbare Legirungen, die in Drahtform als negativer Pol im Voltameter, wenn sie mindestens die Hälfte ihres Gewichtes Palladium enthalten, ebenfalls reichlich Wasserstoff aufnehmen, auf eine gleiche Menge von Wasserstoff aber etwa die doppelte Volumzunahme erfahren wie reines Palladium. Diese Legirungen zeigen schon bei einem verhältnißmäßig geringen Gehalt an dem fremden Metall (10 pC. z. B.) die eigenthümliche Längscontraction des Palladiums nicht, sondern nehmen nach dem Austreiben des Wasserstoffs genau das ursprüngliche Volum wieder an. Wir lassen als Beispiele hier einige von Graham's Bestimmungen folgen (das Volum des ausgetriebenen Wasser-

Metallischer  
Wasserstoff  
(Hydrogenium).

(1) Compt. rend. LXVIII, 1511; Pogg. Ann. CXXXVIII, 49; Zeitschr. Chem. 1869, 489.

Metallischer  
Wasserstoff  
(Hydroge-  
nium).

stoffs ist für 0° und 760<sup>mm</sup> berechnet und auf das des ursprünglichen Drahtes als Einheit bezogen).

	Zusammen- setzung der Legirung		Spec. Gewicht	Absorbirter Wasserstoff	Cubische Ausdehnung des Drahtes	Dichte des Hydroge- niums
1)	Pd 76,08 Pt 23,97		12,64	702 Vol.	8,423 pC.	0,7545
2)	Pd 75,21 Au 24,79		13,1	464,2 "	5,84 "	0,711
3)	Pd 66 Ag 84		11,45	411,37 "	4,97 "	0,742
4)	Pd 50 Ni *) 50		11,22	69,67 "		

\*) Die Nickellegirung war wie die vorhergehenden dehnbar; gleichwohl verringert Nickel das Absorptionsvermögen des Palladiums wesentlich. Eine noch von Graham untersuchte Legirung gleicher Theile Wismuth und Palladium war brüchig und absorbirte, ebenso wie eine dehbare Legirung von 6 Th. Palladium und 1 Th. Kupfer, keinen Wasserstoff.

Die Wasserstoffverbindung 1) enthielt 92,22 Vol.-pC. fixe Metalle und 7,78 Vol.-pC. Hydrogenium, die Verbindung 2) 94,48 Vol.-pC. fixe Metalle und 5,52 Vol.-pC. Hydrogenium. Aus sämmtlichen Versuchen ergab sich die Dichte des Hydrogeniums

in Verbindung mit Palladium	= 0,854 bis 0,872
" " " " und Platin	= 0,740 bis 0,7545
" " " " und Gold	= 0,711 bis 0,715
" " " " und Silber	= 0,727 bis 0,742.

Das Mittel der sechs letzten Zahlen = 0,733 betrachtet Graham als den der Wahrheit am nächsten kommenden Werth. Er zieht aus den im Vorhergehenden aufgeführten Thatsachen den Schluss, daß das im Wasserstoffpalladium enthaltene Hydrogenium ein weißes magnetisches Metall von ziemlicher Zähigkeit, erheblichem electrischem Leitungsvermögen und dem ungefähren specifischen Gewicht = 0,733 ist, und nach dem chemischen Verhalten des Wasserstoff-

palladiums (1) die active, dem Ozon vergleichbare Form des Wasserstoffs zu sein scheint.

A. Barthélemy (2) besprach die Krystallisation des Eisens und die Erscheinungen beim Gefrieren gashaltigen Wassers. Wasser.

E. Bourgoïn (3) hat die Rolle des Wassers bei der Electrolyse der Lösungen von Säuren, Alkalien und Salzen nochmals zum Gegenstand einer Mittheilung gemacht (4). Eine wässerige Lösung von Borsäure wird durch den Strom nicht zersetzt und giebt daher keine Spur von Wasserstoff und Sauerstoff aus.

Setzt man nach Schönbein (5) einer wasserstoffhyperoxydhaltigen Flüssigkeit Guajactinctur bis zur milchigen Trübung und hierauf einige Tropfen eines kalt bereiteten Malzauszuges zu, so bläut sich die Mischung rasch. Mittelst dieser Reaction, die an Empfindlichkeit alle bis jetzt zur Nachweisung des Wasserstoffhyperoxyds angegebenen (6) übertrifft und 1 Zehnmilliontel desselben in Flüssigkeiten noch deutlich erkennen läßt, hat Schönbein gefunden, daß Alkohol, Holzgeist, Aceton, Aether und andere organische flüssige Verbindungen schon nach kurzem Schütteln mit Luft unter dem Einfluß des Sonnenlichtes nachweisbare Mengen von Wasserstoffhyperoxyd enthalten und daß dasselbe bei der Berührung von Zink und anderen Metallen mit Wasser augenblicklich entsteht. Ein mit Gua-

(1) Jahresber. f. 1866, 49. Graham giebt jetzt noch an, daß das Wasserstoffpalladium aus einer Lösung von Quecksilberchlorid ohne Entwicklung von Wasserstoff Quecksilberchlorür und metallisches Quecksilber fällt. — (2) Compt. rend. LXVII, 798; Instit. 1868, 337. — (3) Compt. rend. LXVII, 94; Instit. 1868, 225; Ann. chim. phys. [4] XV, 47; Bull. soc. chim. [2] X, 206; J. pharm. [4] VIII, 161. — (4) Der wesentliche Inhalt derselben findet sich Jahresber. f. 1867, 381 ff. — (5) Aus Verhandl. der naturforschenden Gesellschaft zu Basel, 1868, in J. pr. Chem. CV, 219; Instit. 1869, 6. — (6) Jahresber. f. 1859, 63; f. 1862, 556; f. 1863, 144.



Wasserstoff-  
hyperoxyd.

jactinctur und Malzauszug befeuchteter Papierstreifen färbt sich in einem Gefäß, das eine kleine Menge einer sehr verdünnten Lösung von Wasserstoffhyperoxyd oder mit Wasser befeuchtetes amalgamirtes Zink enthält, in kurzer Zeit durch die spurweise verdunstende Verbindung blau. — Für die verhältnißmäßige Beständigkeit des Wasserstoffhyperoxyds beim Erhitzen der sauren Lösung (1) hat Schönbein (2) ferner einige weitere Belege angeführt. Flüssigkeiten, die nur Spuren desselben enthalten, hinterlassen, in der Siedehitze auf ein kleines Volum verdampft (auch bei Gegenwart von phosphoriger Säure, die durch Wasserstoffhyperoxyd nicht oxydirt wird) einen Rückstand, der die weniger empfindliche Reaction mit Chromsäure und Aether deutlich giebt.

Auch A. Houzeau (3) hat Mittheilung über das Wasserstoffhyperoxyd gemacht. Er fand, daß dasselbe zwar in sehr verdünnten neutralen Lösungen nicht auf Jodkalium einwirkt, in saurer aber sowohl in der Kälte wie in der Wärme Jod daraus abscheidet (4) und daß es auch in Dampfform auf Jodkaliumstärkekleisterpapier und auf halb mit Jodkaliumlösung getränktes geröthetes Lackmuspapier reagirt. Zur Nachweisung sehr kleiner Mengen empfiehlt Er auf Grund dieses Verhaltens das folgende Verfahren. Man säuert einen Theil der zu prüfenden Flüssigkeit mit sehr verdünnter Schwefelsäure (in 1000 Grm. 1,225 Grm.  $\text{SO}_3$ , HO enthaltend) an (5), setzt einige Tropfen Jodkaliumlösung (3 Grm. KJ in 1000 Grm. Wasser) und,

(1) Jahresber. f. 1867, 105; f. 1859, 62. — (2) J. pr. Chem. CV, 241. — (3) Compt. rend. LXVI, 44; Ann. chim. phys. [4] XIII, 111; Bull. soc. chim. [2] X, 242; J. pharm. [4] VII, 268; Zeitschr. Chem. 1868, 223; Zeitschr. anal. Chem. VII, 242; Chem. Centr. 1868, 315. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1863, 145. — (5) Auf eine reine Lösung von Jodkalium wirkt Schwefelsäure von dieser Verdünnung nach Houzeau nicht ein. Vgl. hierüber auch Bemerkungen von Sauvage (Compt. rend. LXVI, 633) und Houzeau's Erwiderung (Compt. rend. LXVI, 714; Bull. soc. chim. [2] X, 451; Chem. Centr. 1868, 793).

wenn nach dem Schütteln eine deutliche Färbung nicht sichtbar ist, einen Tropfen Chloroform zu. Ein anderer Theil der Flüssigkeit wird zur Verjagung etwa vorhandener Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs oder Chlors nach dem Ansäuern einige Minuten im Sieden unterhalten und nun erst mit Jodkalium geprüft. Tritt die Reaction in beiden Fällen ein, so ist die Gegenwart des Wasserstoffhyperoxyds bewiesen. Sehr verdünnte Flüssigkeiten (welche die Reaction nicht zeigen) concentrirt Houzeau durch Gefrierenlassen des größten Theils in einem Carré'schen Eisapparat. Es gelingt nach Ihm so,  $\frac{1}{25000000}$  Wasserstoffhyperoxyd mit Sicherheit nachzuweisen. — Auf derselben Grundlage beruht auch das von Houzeau angewandte Verfahren zur quantitativen Bestimmung. Die Flüssigkeit wird mit einem gemessenen Volum der oben erwähnten verdünnten Schwefelsäure versetzt, nach Zusatz einiger Tropfen Jodkaliumlösung gelinde erwärmt, zuletzt zur Verflüchtigung des ausgeschiedenen Jods zum Sieden erhitzt und nun der Rest der freien Säure durch titrirte Natronlauge (eine alkoholische Lösung von Natronhydrat, mit ausgekochtem Wasser verdünnt) bestimmt. Jeder CC. der von dem Jodkalium gebundenen Säure entspricht 0,431 Mgrm. Wasserstoffhyperoxyd.

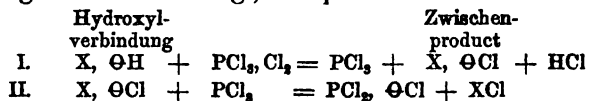
J. Parnell (1) hat einige Beobachtungen über die reducirenden Wirkungen des Wasserstoffhyperoxyds bei Gegenwart von Carbonsäure mitgetheilt. Versetzt man eine Lösung von schwefels. Eisenoxydul mit Carbonsäure und dann mit Wasserstoffhyperoxyd, so färbt sich die Flüssigkeit grün und scheidet bei genügender Concentration einen dunkelgrünen, nicht näher untersuchten Niederschlag, zum Sieden erhitzt aber Eisenoxydhydrat ab. Eine Lösung von zweifach-chroms. Kali giebt bei gleicher Behandlung allmählig einen dunkelbraunen Niederschlag (der ebenfalls

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 356; Zeitschr. Chem. 1868, 714.

nicht untersucht wurde); eine ammoniakalische Lösung von Kupferoxyd scheidet Kupferoxydul ab. Bei dieser und einigen anderen von Parnell angegebenen Reactionen tritt die Reduction nur ein, wenn das Wasserstoffhyperoxyd der Flüssigkeit *nach* der Carbonsäure zugesetzt wird.

Phosphor.  
Valenz des  
Phosphors;  
Constitution  
seiner Verbindungen.

H. Wichelhaus (1) erörtert in einer Abhandlung, in welcher Er den Satz begründet, „dafs in den nach ihrer Dampfdichte aus unzweifelhaft einheitlichen Moleculen bestehenden Körpern die Valenz der Atome eine constante Gröfse ist“ und ferner „dafs sich als unabhängig von dem Aggregatzustande nur eine einzige constante Valenz der Atome ergibt“, die Constitution derjenigen Verbindungen des Phosphors, welche als Argumente für dessen Fünfwerthigkeit betrachtet worden sind: des Phosphoroxychlorids, des Fünffach-Chlorphosphors, des Triäthylphosphinoxyds und der Phosphorsäure. Er schliesst aus dem Verlauf der Reaction zwischen gleichen Moleculen Benzoesäure, Dreifach-Chlorphosphor und Brom (entsprechend der Einwirkung von Phosphorbromochlorid  $\text{PCl}_3, \text{Br}_2$ ), bei welcher als Endproducte Benzoylchlorid, Bromwasserstoff und Phosphoroxychlorbromür,  $\text{PCl}_2\text{Br}\Theta$  (2) entstehen, und als Zwischenproducte die Verbindungen  $\text{C}_7\text{H}_5\Theta, \Theta\text{Br}$  und  $\text{PCl}_3$  anzunehmen sind (vgl. den Bericht über organische Chemie), dafs die Einwirkung des analogen Fünffach-Chlorphosphors auf Hydroxylverbindungen in einer Substitution des Hydroxylwasserstoffs durch Chlor besteht, auf welche in vielen, aber nicht in allen, Fällen eine weitere Umsetzung der Producte folgt, entsprechend den Gleichungen:

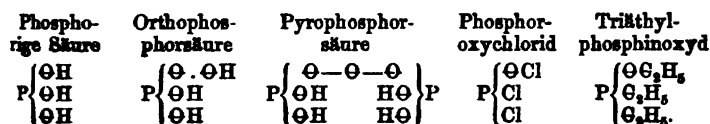


und dafs daher das Phosphoroxychlorid, sofern das Chloroxyl ( $\Theta\text{Cl}$ ) in demselben als einwerthige Gruppe fungirt,

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 257; Chem. Centr. 1868, 1012. —

(2) Jahresber. f. 1866, 487.

als eine normale Verbindung des dreiwertigen Phosphors zu betrachten ist, der Fünffach-Chlorphosphor  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{Cl}_2$ , und das Phosphorbromochlorid,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{Br}_2$ , dagegen als moleculare Verbindungen. Bei dem letzteren wird schon durch bloße Verflüssigung der Zusammenhang der Molecule, der im krystallisirten Zustande vorhanden ist, aufgehoben, wie dies bei dem Fünffach-Chlorphosphor durch Verwandlung in Dampf erfolgt. Die Phosphorsäure betrachtet Wichelhaus auf Grund von Versuchen, bezüglich welcher der Bericht über organische Chemie zu vergleichen ist, als Hydroxylderivat der phosphorigen Säure, woraus sich ihre Neigung zur Polymerisirung erkläre; das Triäthylphosphin-oxyd als dem Phosphoroxychlorid analog constituirt, wie die folgenden von ihm gegebenen Formeln zeigen:



Nach A. Vogel (1) löst Schwefelkohlenstoff sein 17- bis 18 faches Gewicht an Phosphor auf, ohne den flüssigen Zustand zu verlieren.

Rammelsberg (2) hat die Beobachtung gemacht, daß unterphosphorige Säure sich an der Luft zu phosphoriger oxydirt. Eine durch Zersetzung von unterphosphorigs. Baryt mit Schwefelsäure dargestellte Lösung, die längere Zeit der Luft ausgesetzt gewesen war, gab durch Sättigen mit kohlen. Kalk einen Niederschlag von den Eigenschaften des phosphorigs. Kalkes.

Blondlot (3) schließt aus einigen Versuchen, daß bei der langsamen Verbrennung des Phosphors nicht die

(1) N. Rept. Pharm. XVII, 449; Zeitschr. Chem. 1868, 669. —  
 (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 185; Zeitschr. Chem. 1868,  
 724; Chem. Centr. 1869, 583; Bull. soc. chim. [2] XI, 188. — (3) Compt.  
 rend. LXVI, 351; J. pharm. [4] VIII, 275; Zeitschr. Chem. 1868, 875;  
 Chem. Centr. 1869, 581.

phosphorige, sondern die Phosphorsäure das primitive Product ist und daß die in der sogenannten phosphatischen Säure enthaltene phosphorige Säure durch die Einwirkung des Phosphors auf Phosphorsäure nach der Gleichung  $3\text{PO}_5 + 2\text{P} = 5\text{PO}_3$  gebildet wird. Die weißen Phosphornebel bestehen nach Ihm nur aus Phosphorsäure (1); Ozon tritt bei der Oxydation des Phosphors erst bei 12° und oberhalb dieser Temperatur auf.

Phosphor-  
wasserstoff.

A. Commaille (2) hat darauf aufmerksam gemacht, daß Phosphor auch bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Kalilauge rasch Phosphorwasserstoff bildet und daß dieses Verhalten bei Gasanalysen einen Fehler veranlassen kann, wenn der Sauerstoff nach der Behandlung des Gases mit Kali durch Phosphor absorbiert wird und dieser mit Kalilauge in Berührung kommt.

Schwefel.

P. Schützenberger (3) hat die Bildung rhombischer Schwefelkrystalle aus geschmolzenem Schwefel beobachtet. Man erhält dieselben, indem man einen langhalsigen Kolben von 150 bis 200 CC. Capacität mit reinem Schwefel füllt, den Hals an der Oeffnung zu einer mit einigen Biegungen versehenen capillaren offenen Spitze auszieht, den Schwefel nun im Oelbade bei 120° schmilzt und den Kolben dann in Wasser von 95° bringt. Die Krystalle bilden sich in dem lange flüssig bleibenden Schwefel sowohl an der Oberfläche als in der Masse aus, sobald die Temperatur auf etwa 90° gesunken ist; sie lassen sich durch rasches Umkehren des Kolbens, wodurch der flüssige Theil in den Hals tritt, wenigstens theilweise isoliren. Sie sind durchsichtig, stimmen in Form und Winkeln mit den natürlichen überein und bleiben bei der Aufbewahrung unverändert. Der Versuch gelingt sicherer, wenn man dem

(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 118. — (2) J. pharm. [4] VIII, 321; Zeitschr. Chem. 1869, 220. — (3) Compt. rend. LXVI, 746; Instit. 1868, 188; Zeitschr. Chem. 1868, 538; Chem. Centr. 1868, 706.

Schwefel vor dem Schmelzen einige Tropfen Schwefelkohlenstoff zusetzt. Schwefel.

Nach W. Müller (1) wird der von Ihm beschriebene gelbe weiche Schwefel (2) in reichlicherer Menge erhalten, wenn man die Dämpfe des in einer Kugelhöhre zum Sieden erhitzten Schwefels mittelst eines Stromes von Salzsäuregas in Wasser leitet. So dargestellt enthält er Wasser und Salzsäure, welche sich weder durch Pressen noch im Vacuum vollständig entfernen lassen. Seine weiche Beschaffenheit verliert er nicht durch Druck und in Schwefelkohlenstoff ist er nur zu einem kleinen Theil löslich (3). Das specifische Gewicht wurde jetzt = 1,82 gefunden.

Cossa (4) hat die Löslichkeit des Schwefels in Schwefelkohlenstoff und einigen anderen Flüssigkeiten bestimmt (5). 100 Thl. Schwefelkohlenstoff lösen :

bei	—11°	—6°	0°	+15°	18°,5	22°	38°	48°,5	55°
Schwefel	16,54	18,75	23,99	37,15	41,65	46,05	94,57	146,21	181,84 Th.

Innerhalb der Grenzen der Versuche ergibt sich hieraus für die Löslichkeit  $L$  des Schwefels in Schwefelkohlenstoff die Interpolationsformel :  $L = 22,13 + 0,5887449t + 0,01733661t^2 + 0,00045638t^3$ , mit dem mittleren Fehler  $\pm 2,0135$ . Die Auflösung erfolgt unter Bindung von Wärme; bei der Lösung von 20 Thl. Schwefel in 50 Thl. Schwefelkohlenstoff von 22° beträgt die Temperaturerniedrigung etwa 5°. Die gesättigte Lösung siedet bei 55° (reiner Schwefelkohlenstoff unter 755 MM. Druck nach Cossa bei 46°,8). Es lösen ferner :

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 347; Zeitschr. Chem. 1868, 666; Chem. Centr. 1868, 707; Bull. soc. chim. [2] XII, 130. — (2) Jahresber. f. 1866, 148; vgl. auch Jahresber. f. 1867, 149. — (3) Darüber, daß aller Schwefel, der sich in einer sauren Atmosphäre oder Flüssigkeit verdichtet, in Schwefelkohlenstoff theilweise unlöslich ist, vgl. Berthelot's Untersuchungen Jahresber. f. 1857, 109; f. 1858, 77 ff. — (4) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 138; Chem. Centr. 1868, 706; Zeitschr. Chem. 1868, 574; Bull. chim. [2] XI, 137. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1852, 334.

	100 Th. Benzol		100 Th. Toluol	100 Th. Aethyläther
	bei	26°      71°	23°	23°,5
Th. Schwefel	0,965	4,877	1,479	0,972

---

	100 Th. Chloroform		100 Th. Phenol	100 Th. Anilin
	bei	22°	174°	130°
Th. Schwefel	1,205		16,35	85,27.

Schweflige  
Säure.

F. Sestini (1) machte Mittheilung darüber, daß verdichtetes Schwefligsäureanhydrid manche Substanzen (Phosphor, Schwefel, Jod, Brom, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aether, Harze) ohne Veränderung auflöst oder sich mit denselben mischt, und zwar leichter in der Wärme im geschlossenen Rohr als in der Kälte. Concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäure werden von dem Anhydrid nicht aufgenommen, Salpetersäure bildet eine krystallinische Substanz vom Aussehen der Bleikammerkrystalle, die bei größerem Zusatz von schwefliger Säure wieder verschwindet.

Unterschwefelsäure.

Nach R. Otto (2) wird Unterschwefelsäure durch nascirenden Wasserstoff (sowohl bei längerem Contact der Lösung des Barytsalzes mit Natriumamalgam, als bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure) zu schwefliger Säure reducirt, selbst wenn man die Temperatur der Mischung auf 0° erniedrigt. Eine Spaltung der Säure unter Abscheidung von Schwefelsäure findet dabei nicht statt.

Schwefelsäure.

Zur Nachweisung von schwefliger Säure und der niedrigeren Oxyde des Stickstoffs in der englischen Schwefelsäure schüttelt R. Warrington (3) etwa 2 Pfund derselben in einer davon nur zur Hälfte gefüllten Stöpselflasche

(1) Bull. soc. chim. [2] X, 226; Zeitschr. Chem. 1868, 718; Chem. Centr. 1869, 143. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 187; Zeitschr. Chem. 1868, 168; J. pr. Chem. CVI, 61; Chem. Centr. 1869, 624; Bull. soc. chim. [2] X, 14. — (3) Chem. News XVII, 75; Bull. soc. chim. [2] IX, 309; Zeitschr. Chem. 1868, 373; Zeitschr. anal. Chem. VII, 472; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 488; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 597.

und bringt in die so gebildete Atmosphäre einen mit Jodstärke imprägnirten Papierstreifen, welcher bei Gegenwart von schwefliger Säure gebleicht wird, oder einen Streifen Jodkaliumstärkekleisterpapier zur Nachweisung der Stickstoffoxyde. Warington glaubt, daß beide Verunreinigungen neben einander erkennbar sind, wenn die schweflige Säure nicht im Ueberschuß vorhanden ist. Die angegebene Reaction für schweflige Säure ist empfindlicher als die mit joda. Kali und Stärke.

C. Schultz (1) hat einige saure und übersaure schwefels. Salze, die letzteren von der allgemeinen Formel  $\dot{M}H_6(SO_4)_2$  und  $\dot{M}H_6(SO_4)_3$ , entsprechend einer Verbindung des Säurehydrats mit dem sauren Salz, beschrieben. Sie scheiden sich aus der Auflösung der normalen Salze in mehr oder weniger concentrirter Schwefelsäure bei bestimmten Temperaturen aus und werden durch Wasser sämmtlich zersetzt. *Dreifach - schwefels. Kali* (2),  $KH_6(SO_4)_3 = KHSO_4 + H_2SO_4$ . Schmilzt man das neutrale Salz mit weniger als 3 Mol. Schwefelsäurehydrat zusammen, so erstarrt die Mischung nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Kuchen, der zum größten Theil aus dem übersauren Salz besteht. In isolirten Krystallen erhält man es, wenn die Lösung des neutralen Salzes in weniger als 5 Thl. Schwefelsäurehydrat durch ein Körnchen der erstarrten Masse zum Krystallisiren gebracht wird. Es schießt in langen glänzenden farblosen Prismen an, welche bei etwa 95° schmelzen. Geschmolzen erstarrt es auch bei starker Abkühlung nicht, wohl aber unter beträchtlicher Erwärmung bei der Berührung mit einem Krystall des festen Salzes (nicht durch das neutrale oder saure Salz).

Schwefels.  
Salze.

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 187; Zeitschr. Chem. 1868, 289; Chem. Centr. 1868, 602; Bull. soc. chim. [2] X, 240. — (2) Diese von Schultz gewählte Bezeichnungsweise drückt das Verhältniß der noch vorhandenen typischen Wasserstoffatome zu den durch Metall ersetztten aus, die Zahl der letzteren = 1 angenommen.



Schwefels.  
Salze.

*Dreifach-schwefels. Natron*,  $\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2$ , krystallisirt beim Erkalten aus einer heiß bereiteten Lösung des normalen Salzes in weniger als 7 Th. Schwefelsäurehydrat; es ist dem Kalisalz ähnlich und schmilzt gegen  $100^\circ$ . *Saures schwefels. Lithion*,  $\text{LiHSO}_4$ , krystallisirt in Prismen aus einer Lösung des normalen Salzes in Schwefelsäure von 1,6 bis 1,7 specif. Gew. (aus verdünnterer Säure scheidet sich wieder das normale Salz ab); es schmilzt bei  $160^\circ$ . *Zweifach-saures Salz*,  $\text{Li}_2\text{H}_4(\text{SO}_4)_3 = 2\text{LiHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , krystallisirt in großen dünnen, oberhalb  $110^\circ$  schmelzbaren Tafeln aus einer Lösung des normalen Salzes in weniger als 4 Thl. Schwefelsäurehydrat. *Saures schwefels. Silberoxyd*,  $\text{AgHSO}_4$ , krystallisirt in schwach gelblich gefärbten Prismen aus einer Lösung des neutralen Salzes in weniger als 3 Th. Schwefelsäurehydrat. Wendet man zur Lösung 8 bis 10 Thl. Säure vom specif. Gew. 1,6 bis 1,7 an, so erhält man das *dreifach-saure Salz*,  $\text{AgH}_3(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{AgHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , das in Prismen krystallisirt. Größere Krystalle dieses Salzes bilden sich, wenn man das neutrale Salz in 6 bis 10 Thl. Schwefelsäurehydrat löst und die Lösung an feuchter Luft sich verdünnen läßt. Das Salz beginnt bei  $100^\circ$  zu schmelzen, wird bei  $150^\circ$  vollkommen flüssig und erstarrt beim Erkalten zu einer großblättrig-krystallinischen Masse, welche sich allmählig in kleine flache glänzende Prismen umwandelt. Löst man das neutrale Salz in nur etwa 4 bis 6 Th. Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,75 in der Wärme, so krystallisirt beim Erkalten *anderthalbfach-saures Salz*,  $\text{Ag}_4\text{H}_6(\text{SO}_4)_5 + 2\text{H}_2\text{O} = 4(\text{AgHSO}_4) + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , in perlmutterglänzenden Blättchen. Aus verschiedenen concentrirten Lösungen in Schwefelsäure scheinen sich noch andere Salze erhalten zu lassen, deren Darstellung indessen nicht willkürlich gelingt. Auch das neutrale Salz krystallisirt in gelblichen Rhombenoctaedern aus der erkalteten Lösung in verdünnterer Schwefelsäure, oder in concentrirterer, wenn diese allmählig Wasser aufnimmt. *Dreifach-schwefels. Kalk*,

$\text{CaH}_2(\text{SO}_4)_4$ . Siedendes Schwefelsäurehydrat löst etwa den zehnten Theil seines Gewichts von schwefels. Kalk; die Lösung setzt beim Eindampfen zuerst körnige wasserfreie Krystalle des normalen Salzes ab und erstarrt später zu einer Masse von flachen seideglänzenden Prismen des dreifachs. Salzes. Dasselbe schmilzt wenig oberhalb  $100^\circ$  zu einem weissen breiigen Magma, wahrscheinlich unter Bildung des von Berzelius beschriebenen sauren Salzes. Schwefels. Baryt löst sich in siedender Schwefelsäure reichlich auf, besonders im frisch gefällten Zustande (oder als kohlen. Salz angewandt, 100 Thl. Säure lösen 11 bis 12 Thl. Salz); die gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten Nichts ab, läßt aber bei dem Verdampfen das normale Salz in Körnern auskrystallisiren. Noch leichter löst sich der schwefels. Baryt in Schwefelsäure bei  $100^\circ$ ; die Lösung trübt sich bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung eines weissen Pulvers; wird sie mit überschüssigem normalem Salz bei wenig erhöhter Temperatur digerirt, so krystallisirt wasserfreier *saurer schwefels. Baryt*,  $\text{BaH}_2(\text{SO}_4)_2$ , in zarten glänzenden Prismen. Bleibt die Lösung des normalen Salzes in concentrirter Schwefelsäure der feuchten Luft ausgesetzt, so krystallisirt das *wasserhaltige saure Salz*,  $\text{BaH}_2(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , in feinen weichen asbestartigen Nadeln. In gleicher Weise wird auch wasserfreier *saurer schwefels. Strontian* und das *gewässerte Salz*,  $\text{SrH}_2(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , erhalten. Aus einer heifs gesättigten Lösung von schwefels. Bleioxyd in concentrirter Schwefelsäure (von welcher 100 Thl. etwa 6 Thl. Sulfat lösen) scheidet sich bei dem Erkalten das normale Salz in glänzenden Blättchen aus, bei der langsamen Verdünnung an feuchter Luft aber *wasserhaltiges saures Salz*,  $\text{PbH}_2(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Schwefels. Magnesia löst sich nur wenig in siedendem Schwefelsäurehydrat (2 Thl. in 100 Thl. Säure), reichlicher in Säure vom specif. Gew. 1,7, aus welcher Lösung sowohl beim Erkalten als bei weiterem Eindampfen in der Siedehitze das *saure Salz*,  $\text{MgH}_2(\text{SO}_4)_2$ , das durch

Schwefels.  
Salz.

Schwefels.  
Salze.

seine Unschmelzbarkeit von dem folgenden abweicht, in Prismen anschiefst (1). Aus der Lösung in siedendem Schwefelsäurehydrat krystallisirt beim Erkalten *dreifach-saures Salz*,  $\text{MgH}_2(\text{SO}_4)_4 = \text{MgH}_2(\text{SO}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ , in kleinen glänzenden Tafeln aus, die beim Erhitzen unter Zersetzung theilweise schmelzen. Schwefels. Manganoxydul löst sich in etwa 20 Thl. siedenden Schwefelsäurehydrates. Aus der Lösung krystallisirt bei beginnender Abkühlung das *saure Salz*,  $\text{MnH}_2(\text{SO}_4)_2$ , in asbestartigen, beim Erhitzen nicht schmelzbaren Prismen, gewöhnlich gemengt mit dem *dreifach-sauren Salz*,  $\text{MnH}_2(\text{SO}_4)_4$ , das sich aus derselben Lösung unter  $100^\circ$  in kleinen krystallinischen Blättchen ausscheidet und beim Erhitzen unter Zersetzung schmilzt. Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,6 löst das neutrale Salz in der Wärme leichter und läßt beim Erkalten das *gewässerte saure Salz*,  $\text{MnH}_2(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , in perlmutterglänzenden Blättern auskrystallisiren. Schwefels. Kupferoxyd löst sich in siedendem Schwefelsäurehydrat nur wenig und krystallisirt sowohl bei der Abkühlung als nach dem Verdampfen wieder als wasserfreies normales Salz. Aus einer in der Siedehitze nicht gesättigten Lösung scheint sich bei niederer Temperatur das saure Salz abzuscheiden. — Das Verhalten der untersuchten schwefels. Salze gegen Schwefelsäure läßt sich in Folgendem zusammenfassen. Es krystallisiren :

a) aus der Lösung in Schwefelsäurehydrat :

bei niederer Temperatur	{	die übersauren Salze des Kali's, Natrons, Lithions, des Kalks, der Magnesia und des Manganoxyduls;
		die sauren Salze des Baryts, Strontians und Silberoxyds;
bei höherer Temperatur	{	die sauren Salze der Magnesia und des Manganoxyduls;
		die normalen Salze des Baryts, Strontians, Kalks, des Blei- und Kupferoxyds;

b) aus der Lösung in verdünnterer Schwefelsäure :

das übersaure Salz des Silberoxyds;  
die sauren Salze des Kali's, Natrons, Lithions, der Magnesia und des Manganoxyduls;

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 128.

c) aus der allmählig sich verdünnenden Lösung in concentrirter Säure :

die wasserhaltigen sauren Salze des Baryts, Strontians und Bleioxyds und  
das übersaure Salz des Silberoxyds.

Nach W. Stein (1) fällt Essigsäurehydrat die schwefels. Thonerde aus ihrer wässerigen Lösung, und zwar aus der concentrirten nahezu vollständig. Auch in den Lösungen des Kalialauns und Chromalauns erzeugt Essigsäure Niederschläge (die nicht untersucht wurden), die des schwefels. Eisenoxyds bleibt dagegen unverändert.

Verhalten  
einiger schwefels. Salze  
gegen Essigsäure.

Nach Cossa (2) bildet sich Schwefelwasserstoff direct sowohl bei gewöhnlicher Temperatur durch Verbindung von Schwefel mit nascirendem Wasserstoff (in sehr geringer Menge bei der Electrolyse von Wasser, worin fein zertheilter Schwefel suspendirt ist), leichter aber bei höherer, indem nach Cossa's Beobachtung Schwefeldampf in Wasserstoff verbrennt. Er entsteht ferner, wenn trockener Wasserstoff auf siedenden Schwefel geleitet wird, und unter Abscheidung von Kohlenstoff, wenn man eine gut getrocknete Mischung von Wasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf in einer Röhre über glühenden Platinschwamm strömen läßt (3), nicht aber wenn man dieselbe für sich erhitzt. Bei dem Kochen von Schwefelblumen mit Wasser unter gewöhnlichem Druck bildet sich kein Schwefelwasserstoff (4).

Schwefelwasserstoff.

A. W. Hofmann (5) hat eine Verbindung des Strychnins untersucht, welche nach dem Resultat der Analyse

Wasserstoffschwefel.

(1) J. pr. Chem. CIII, 177. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 117; Chem. Centr. 1868, 708. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 321. — (4) Vgl. über abweichende Resultate Jahresber. f. 1863, 148; f. 1864, 140. — (5) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868; Berl. acad. Ber. 1868, 189; J. pr. Chem. CIV, 250; Chem. Centr. 1868, 845; Compt. rend. LXVI, 1095; Bull. soc. chim. [2] X, 493; J. pharm. [4] VIII, 263; L. R. Soc. Proc. XVI, 487; Chem. News XVIII, 64; Sill. Am. J. [2] XLVI, 396.

aus Strychnin und Wasserstoffschwefel  $H_2S$ , bestehend betrachtet werden kann (vgl. bei Strychnin). Die öligen Tropfen, welche aus diesem krystallisirten Körper durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure und hierauf von wenig Wasser abgeschieden werden, indem schwefels. Strychnin gelöst bleibt, haben daher wohl dieselbe Zusammensetzung. Die Existenz anderer Schwefelverbindungen des Wasserstoffs ist damit nicht ausgeschlossen.

Schwefel-  
metalle.

A. Béchamp (1) hat im Verfolg Seiner Untersuchungen (2) über Schwefelwässer das Verhalten der alkalischen und alkalisch-erdigen Schwefelmetalle in ihrer wässerigen Lösung gegen Nitroprussidnatrium geprüft. Seine zahlreichen, ausführlich beschriebenen Versuche bestätigen die bereits bekannte Thatsache (3), daß auch Schwefelcalcium und Schwefelmagnesium bei der Einwirkung von Wasser sich zu Schwefelwasserstoff - Schwefelmetall und freier Base umsetzen; sie führen ferner zu dem Schluss, daß sämtliche löslichen Schwefelmetalle durch große Mengen von Wasser unter Bildung von freiem Oxyd und Schwefelwasserstoff zerlegt werden. — In Bezug auf die Reaction, welche Nitroprussidnatrium mit Schwefelmetallen giebt, stellte Béchamp fest, daß reine, nicht zu verdünnte Lösungen der letzteren purpurroth, Schwefelwasserstoff-Schwefelmetalle violett, und Lösungen, die überschüssigen Schwefelwasserstoff enthalten, oder solche, die sehr verdünnt sind, blau gefärbt werden; Zusatz von Alkalien stellt die Purpurfarbe wieder her. Die Färbung ist intensiver und dauernder, wenn die Lösung des Schwefelmetalls dem Reagens zugesetzt wird, als wenn man umgekehrt verfährt; sie tritt ferner intensiver bei niedriger Temperatur als in der Wärme auf und wird mit verdünnteren Lösungen oberhalb  $60^\circ$  überhaupt nicht mehr erhalten.

(1) Ann. chim. phys. [4] XVI, 202; im Ann. Compt. rend. LXVII, 825; Bull. soc. chim. [2] XI, 410; Zeitschr. Chem. 1869, 96. —

(2) Jahresber. f. 1866, 787. — (3) Vgl. Ebendasselbst 161, 174.

Bezüglich der einzelnen Schwefelmetalle fand Béchamp, daß ihre Lösungen bei zunehmender Verdünnung die Reaction mit Nitroprussidnatrium unverhältnismäßig schwächer geben, daß diese bei einem bestimmten Wasserzusatz erst nach einiger Zeit und mit bläulicher Farbe eintritt und daß für jedes Schwefelmetall eine Grenze der Verdünnung existirt, bei welcher das Reagens keine Färbung mehr bewirkt, wiewohl bei gleich starker Verdünnung der concentrirten, mit Nitroprussidnatrium versetzten Lösung noch eine intensive Reaction eintritt und sich einige Zeit erhält. Die Mengen, mit welchen die Färbung a) erst nach einiger Zeit, und b) nicht mehr erhalten wurde, betrugen bei Béchamp's Versuchen, als Einfach-Schwefelmetall berechnet, für 1 Liter in Grammen :

	a	b
für $MgS$	0,040	0,0296 bis 0,011
$NH_4S$	0,116	0,031
$CaS$	0,074 bis 0,032	0,019 „ 0,015
$NaS$	0,073	0,054 „ 0,047
$KS$	0,080	0,060
$BaS$	0,18 „ 0,16	0,157 „ 0,116.

Da in diesen Fällen durch Zusatz von Kalilauge oder der entsprechenden freien Basen die Reaction sogleich und zwar mit Purpurfarbe wieder auftritt, so schließt Béchamp, daß dieselbe nur so lange augenblicklich stattfindet, als unzersetzt Schwefel- oder Schwefelwasserstoffschwefelmetall vorhanden ist, daß sie bei einem gewissen Grade von Verdünnung noch allmählig erfolgt, insofern das Reagens die Wiedervereinigung der bereits frei gewordenen Base und des Schwefelwasserstoffs veranlaßt, und daß bei noch größerem Wasserzusatz auch diese prädisponirende Wirkung aufhört. Er führt einige Versuche an, welche das Zerfallen des Schwefelwasserstoff-Schwefelcalciums und -Magnesiums direct beweisen und dasselbe daher nach Analogie auch für die übrigen Schwefelmetalle wahrscheinlich machen (1). Leitet man durch eine Auflösung von

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1858, 116.

Schwefel-  
metalle.

Schwefelwasserstoff-Schwefelmagnesium einen andauernden Strom von Wasserstoff, so wird unter gleichzeitiger Fällung von Magnesiahydrat allmählig aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben. — Béchamp fand ferner, daß kohlens. Kalk und -Magnesia bei Gegenwart von Wasser durch Schwefelwasserstoff theilweise zersetzt werden. Durch Sättigen von Wasser, in welchem diese Carbonate suspendirt waren, wurden Lösungen erhalten, welche in 1000 CC. enthielten :

CaS, HS	1,716 Grm.	MgS, HS	5,800 Grm.
HS	1,919	HS	3,234
CaO, HO, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,232	MgO, HO, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,226

Daß phosphors. Kalk, bors. und essigs. Natron und andere Salze bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff die Reaction mit Nitroprussidnatrium ebenfalls geben, betrachtet Béchamp als nur auf einer Massenwirkung des Schwefelwasserstoffs beruhend. Er erörtert schließlic, in welcher Form der in Mineralwassern neben Alkalien oder alkalischen Erden und Kohlensäure vorkommende Schwefelwasserstoff anzunehmen ist.

Kohlenoxy-  
sulfid.

M. Berthelot (1) hat die Existenz des Kohlenoxysulfides (2) bestätigt und einige weitere Angaben über dasselbe gemacht. Gegen Brom, concentrirte Schwefelsäure, Alkohol, flüchtige Kohlenwasserstoffe und mit Alkohol imprägnirtes Kalihydrat verhält es sich wie Schwefelkohlenstoff; von Kalilauge wird es leichter absorbirt als der mit Gasen gemischte Schwefelkohlenstoffdampf. Characteristisch ist aber sein Verhalten zu Ammoniak. Während Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur auf Ammoniakflüssigkeit nur langsam und auf gasförmiges Ammoniak selbst bei mehrstündigem Contact nicht einwirkt,

(1) Bull. soc. chim. [2] IX, 6; J. pharm. [4] VII, 340; Sill. Am. J. [2] XLV, 129; Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 266; Zeitschr. Chem. 1866, 415. — (2) Jahresber. f. 1867, 155.

verbindet sich das Oxysulfid mit demselben sehr leicht und zwar mit dem Gase zu krystallinischem oxysulfocarbamins. Ammonium, nach der Gleichung  $\text{COS} + 2 \text{NH}_3 = \text{CSNH}_2(\text{NH}_4)\text{O}$ . Innerhalb einiger Stunden krystallisirt die Verbindung vollständig an den Wandungen des Glasgefäßes. Durch Erhitzen ihrer wässerigen Lösung in geschlossenen Gefäßen geht sie in Schwefelcyanammonium, durch Erwärmen der Lösung mit kohlen. Bleioxyd und Verdampfen des schwefel- und bleifreien Filtrates in Harnstoff über. — Nach Cossa (1) entsteht das Kohlenoxysulfid neben schwefliger Säure auch bei der Einwirkung von Kohlensäure auf siedenden Schwefel, nach der Gleichung  $2 \text{CO}_2 + 3 \text{S} = 2 \text{COS} + \text{SO}_2$ .

Kohlenoxy-  
sulfid.

Berthelot (2) hat gefunden, daß Schwefelkohlenstoff bei derselben Temperatur, die für seine Bildung erforderlich ist, auch theilweise zerlegt wird. Bringt man in die Axe eines mit Coaks gefüllten Fayencerohrs eine engere Porcellanröhre, und leitet, während der Apparat zum Glühen erhitzt wird, Schwefeldampf durch den äußeren Raum und Schwefelkohlenstoff durch die innere Röhre, so destillirt aus dem ersteren Schwefelkohlenstoff mit Schwefel, aus der Porcellanröhre Schwefel und unzersetzter Schwefelkohlenstoff. Zwischen Schwefel, Kohlenstoff und Schwefelkohlenstoff tritt demnach, wie bei vielen Dissociationsprocessen, in der Glühhitze ein Gleichgewichtszustand ein. Während aber im Allgemeinen die Verbindungen, welche durch directe Vereinigung der Elemente entstehen, unterhalb der Temperatur, bei welcher die Zersetzung beginnt, unter Entwicklung von Wärme und in einem Act gebildet werden, erfolgt die Bildung des Schwefelkohlenstoffs allmählig und unter Wärmeabsorption, da die

Kohlenstoffd.

(1) In der S. 157 angeführten Notiz. — (2) Compt. rend. LXVII, 1251; Instit. 1868, 419; Zeitschr. Chem. 1869, 128; ausführlicher und mit Betrachtungen über Dissociation im Allgemeinen Bull. soc. chim. [2] XI, 44.



**Kohlenstoffd.** Verbrennungswärme desselben (258,500 W.-E. für  $\text{CS}_2$ ) die Summe der Verbrennungswärmen der Elemente (um 24,500 W.-E.) übertrifft. — Auf die Betrachtungen, welche Berthelot über die Arbeitsleistung der Wärme bei der Bildung und Zersetzung von Verbindungen im Allgemeinen hieran anknüpft, können wir nur hinweisen.

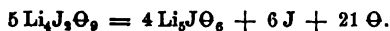
Die dunklere Färbung, welche Schwefelkohlenstoff im Sonnenlicht annimmt, beruht nach O. Löw (1) auf einer theilweisen Reduction desselben zu Kohlenstoffsquisulfid (2), das sich in zusammenhängenden braunen Massen abscheidet, wenn der Schwefelkohlenstoff in geschlossenen Röhren dem directen Sonnenlicht längere Zeit ausgesetzt bleibt. Bei Gegenwart von Wasser entsteht zugleich eine Spur von Ameisensäure, nach der Gleichung  $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{S}$ . Eine concentrirte Lösung von Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium wird durch das Licht kaum verändert. Auch die Kohlensäure wird in geschlossenen Glasröhren bei Gegenwart von Wasser durch das Sonnenlicht nicht reducirt.

**J o d.**  
**Ueberjoda.**  
**Salze.**

Rammelsberg (3) hat Seine Untersuchung der überjods. Salze vervollständigt und in einer ausführlicheren Abhandlung veröffentlicht, welcher wir zur Ergänzung des vorjährigen Berichtes (4) noch Folgendes entnehmen. — Rammelsberg versuchte ohne Erfolg das Hydrat  $\text{HJO}_4$  aus der Auflösung der krystallisirten Ueberjodsäure in absolutem Alkohol zu erhalten; die farblose Lösung bräunt sich bald und zersetzt sich schon in gelinder Wärme unter Bildung von Jodsäure. Die frisch bereitete wässrige

(1) Sill. Am. J. [2] XLVI, 363; Bull. soc. chim. [2] XI, 228; Zeitschr. Chem. 1868, 622. — (2) Jahresber. f. 1865, 140; f. 1866, 119. — (3) Die neueren Mittheilungen Berl. acad. Ber. 1868, 207; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 70; J. pr. Chem. CIV, 434; Zeitschr. Chem. 1868, 434; 1869, 318; Bull. soc. chim. [2] X, 357; die vollständige Abhandlung Pogg. Ann. CXXXIV, 134, 368, 499. — (4) Jahresber. f. 1867, 162 ff.

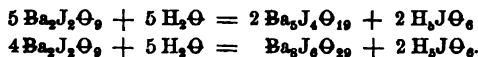
Lösung der Ueberjodsäure verändert sich zwar in der Siedehitze nicht, färbt sich aber bei der Aufbewahrung allmählich schwach gelb und nimmt Ozongeruch an; ebenso verhält sich auch das krystallisirte Natronsalz  $\text{NaJ}\Theta_4$ . Durch Chlorwasserstoffsäure wird die Ueberjodsäure sowie ihre Salze unter Entwicklung von Chlor, durch schweflige Säure unter Abscheidung von Jod, durch Schwefelwasserstoff auch unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Mit Jodkalium färben sich die überjods. Salze gelb und scheiden auf Zusatz von Säuren Jod ab, dessen Menge bei dem Kalisalz  $\text{KJ}\Theta_4$  und dem Natronsalz  $\text{NaJ}\Theta_4 + 3\text{H}_2\Theta$  etwa  $\frac{1}{4}$  (24 pC.) des ganzen Jodgehaltes beträgt. — *Ueberjods. Lithion.* Zweifach-basisches oder halbsaures Salz,  $\text{Li}_2\text{J}_2\Theta_9 + 3\text{H}_2\Theta$ , scheidet sich aus einer nicht vollständig gesättigten Lösung von kohlens. Lithion in Ueberjodsäure durch Abdampfen in der Wärme pulverig, im Exsiccator aber in weißen Krystallrinden ab. Es ist sehr schwerlöslich, verliert seinen Wassergehalt erst bei  $200^\circ$ , fängt bei  $275^\circ$  an sich zu zersetzen und zerfällt bei stärkerem Erhitzen unter Hinterlassung eines gelblich-weißen Rückstandes von der Zusammensetzung des fünftel-überjods. Salzes, nach der Gleichung:



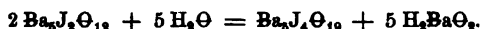
Löst man das halbsaure Salz in Ueberjodsäure, so schießt das normale Salz,  $\text{LiJ}\Theta_4$ , in quadratischen Octaëdern (P.  $\frac{1}{2}$  P) mit dem Axenverhältniß  $a : c$  (Hauptaxe) =  $0,6548 : 1$  an, welche demnach mit dem analogen Silber-, Natron- und Ammoniaksalz isomorph sind. Es löst sich ebenfalls schwierig und mit saurer Reaction in Wasser. *Zweifünftel-überjods. Baryt.* Die Lösung des Salzes  $\text{Ba}_2\text{J}_2\Theta_9$  in Salpetersäure giebt mit Ammoniak eine voluminöse amorphe Fällung eines basischen Salzes, während Ueberjodsäure in Lösung geht. Aehnliche Niederschläge werden auch aus Mischungen von Barytsalzen und Ammoniak durch überjods. Alkalien, oder aus sauren Mischungen von Ueberjodsäure und Barytsalzen durch Ammoniak gefällt. Aus ihrer

Ueberjods.  
Salze.

etwas variirenden Zusammensetzung schließt Rammelsberg, daß der halb-überjods. Baryt durch Ammoniak unter Abscheidung von Ueberjodssäure in zweifünftelsaures Salz,  $\text{Ba}_5\text{J}_4\text{O}_{19}$ , oder in das dreiachtelsaure,  $\text{Ba}_3\text{J}_6\text{O}_{29}$ , übergehen kann, nach den Gleichungen



Der gelbliche Rückstand, welchen halbüberjods. (wie auch der jods.) Baryt beim Glühen hinterläßt (1) und dessen Zusammensetzung nach der Behandlung mit Wasser (das wenig Jodbaryum aufnimmt) der Formel des fünftels. Salzes,  $\text{Ba}_5\text{J}_4\text{O}_{19}$ , entspricht, ist in verdünnter Salpetersäure leicht löslich. Ammoniak fällt aus dieser Lösung ebenfalls das zweifünftels. Salz, nach der Gleichung



*Ueberjods. Strontian.* Das normale Salz,  $\text{Sr}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 6 \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt aus einer sauren Auflösung von kohlen. Strontian in Ueberjodssäure nach dem Verdunsten über Schwefelsäure in durchsichtigen oder milchweißen sechseitigen, oft tafelartigen, mit drei Flächen zugespitzten Prismen von wahrscheinlich triklinometrischer Krystallform. Sie verlieren über Schwefelsäure 4 Mol. Wasser. Ihre wässrige Lösung reagirt sauer und wird durch Ammoniak gefällt. Das *halbsaure Salz*,  $\text{Sr}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 4 \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt aus der mit kohlen. Strontian nahezu neutralisirten Lösung, sowie aus der Lösung des durch Ammoniak gefällten basischen Salzes in möglichst wenig Ueberjodssäure in Krystallrinden, gemengt mit dem normalen Salz, das durch Wasser ausgezogen werden kann. Bei  $200^\circ$  verliert es  $\frac{1}{3}$  seines Wassergehaltes. *Ueberjods. Kalk.* Das normale Salz krystallisirt aus einer freie Säure enthaltenden Auflösung erst bei sehr starker Concentration, gemengt mit

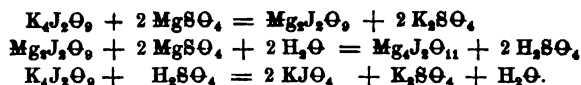
(1) Jahresber. f. 1867, 168.

Krystallen der Säure. Das halbsaure Salz,  $\text{Ga}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 9 \text{H}_2\text{O}$ , wird durch unvollständiges Sättigen von Ueberjodssäure mit kohlens. Kalk und Verdunsten der Auflösung über Schwefelsäure in röthlich gefärbten, in Wasser löslichen Krystallen erhalten, die ihren Wassergehalt erst über  $100^\circ$  unter theilweiser Zersetzung abgeben. Aus der wässerigen Lösung fällt Ammoniak dreiechtels. Salz,  $\text{Ga}_2\text{J}_6\text{O}_{29}$ , als gelatinösen Niederschlag. *Ueberjods. Magnesia*. Löst man kohlens. Magnesia in überschüssiger Ueberjodssäure, so krystallisirt bei dem Verdunsten zuerst halbsaures Salz, später das normale,  $\text{MgJ}_2\text{O}_8 + 10 \text{H}_2\text{O}$ , das mit saurer Reaction in Wasser löslich ist. Das halbsaure Salz wird auch durch Auflösen des basischen Salzes in Ueberjodssäure und Verdunsten der Auflösung, sowie durch Mischen der Lösungen eines Magnesiasalzes und des einfach-überjods. Natrons erhalten (im letzteren Falle krystallisirt zugleich überjods. Natron, das durch Wasser ausgezogen werden kann) und krystallisirt in kleinen tafelförmigen rhombischen Prismen von  $116^\circ$ . Digerirt man kohlens. Magnesia mit schwach überschüssiger Ueberjodssäure und Wasser, so scheidet sich viertel-überjods. Magnesia,  $\text{Mg}_4\text{J}_2\text{O}_{11} + 6 \text{H}_2\text{O}$ , als krystallinisches Pulver aus; als amorpher Niederschlag wird dieselbe gefällt, wenn man die saure Mutterlauge des vorhergehenden Salzes mit kohlens. Natron sättigt. Der Wassergehalt beträgt 6 und 9 Molec. Das Salz verwittert über Schwefelsäure und theilweise schon an der Luft. *Ueberjods. Magnesia-Kali*. Setzt man zur Auflösung des Kalisalzes  $\text{K}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 9 \text{H}_2\text{O}$  eine Lösung von schwefels. Magnesia, so bildet sich, indem die Flüssigkeit saure Reaction annimmt, ein reichlicher krystallinischer Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach dem Mengenverhältniß der beiden Salze und nach der Concentration der Lösungen schwankt, der aber immer aus dem normalen Kalisalz,  $\text{KJ}\text{O}_4$ , und dem viertels. Magnesiasalz zu bestehen scheint, und von dem ersteren um so weniger enthält, je verdünnter die Lösung war. Die Umsetzung erfolgt, wie Rammels-

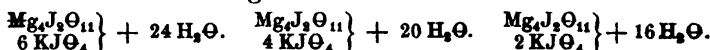
Ueberjods.  
Salze.

Ueberjods.  
Salze.

berg durch besondere Versuche nachwies, nach den Gleichungen :



Rammelsberg beobachtete die Salze :



Bei Ueberschufs von schwefels. Magnesia kann das Salz  $\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9$  beigemengt bleiben. *Ueberjods. Ammoniak-Magnesia*,  $(\text{NH}_4)\text{MgJ}\text{O}_6 + 3 \text{H}_2\text{O}$ , wird durch Ammoniak aus einer Lösung des Salzes  $\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9$  in Salpetersäure als feinkrystallinischer Niederschlag gefällt, der mit kaltem Wasser gewaschen werden kann. Das Salz läßt sich betrachten : I. als ein Doppelsalz von halb-überjods. Ammoniak und viertelüberjods. Magnesia oder II. als drittelüberjods. Ammoniak-Magnesia :



*Ueberjods. Zink.* Halbsaures Salz,  $\text{Zn}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 6 \text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich bei theilweisem Sättigen einer verdünnten Ueberjodsäurelösung mit Zinkoxyd als weißes Pulver ab. Zweifünftels. Salz,  $\text{Zn}_6\text{J}_4\text{O}_{19} + 14 \text{H}_2\text{O}$ , wird durch normales überjods. Natron aus einer Lösung von schwefels. Zinkoxyd in geringer Menge in der Kälte, reichlicher beim Erhitzen als pulveriger Niederschlag gefällt. Vielleicht ist es nur eine Verbindung von halbsaurem und viertelsaurem Salz. In dem Filtrat erzeugt Ammoniak, nicht bis zur Sättigung zugesetzt, einen reichlichen amorphen Niederschlag von zweineuntelsaurem Salz,  $\text{Zn}_9\text{J}_4\text{O}_{33} + 12 \text{H}_2\text{O}$ , vielleicht aber nur ein Gemenge von viertelsaurem und achteilsaurem Salz. *Ueberjods. Zinkoxyd-Kali*,  $\left. \text{Zn}_4\text{J}_2\text{O}_{11} \right\} + 4 \text{H}_2\text{O}$ , wird durch halb-überjods. Kali aus einer Lösung von schwefels. Zinkoxyd gefällt; das saure Filtrat enthält sowohl Zink als Ueberjodsäure und setzt beim Stehen

Krystalle des normalen Kalisalzes ab. *Ueberjods. Nickel-oxydul.* Frisch gefälltes kohlen. Nickeloxydul löst sich in Ueberjodssäure mit grüner Farbe, unter Bildung von Nickelsuperoxyd, jods. und unlöslichem basisch-überjods. Nickeloxydul. Die saure grüne Lösung liefert beim Verdunsten in sehr gelinder Wärme oder über Schwefelsäure hellgrüne Krystalle (rechtwinkelig vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche) von viersiebentels. Salz,  $\text{Ni}_7\text{J}_8\text{O}_{35}$ , von schwankendem Wassergehalt (49 bis 63 Mol. wurden gefunden); es kann als eine Verbindung des normalen und halbsauren Salzes ( $\text{NiJ}_2\text{O}_8$ ,  $3 \text{ Ni}_2\text{J}_2\text{O}_9$ ) betrachtet werden. Es ist in Wasser unlöslich, schwärzt sich aber bei dem Erhitzen mit demselben unter Bildung von Nickelsuperoxyd und jods. Salz. Dieselbe Verbindung wird ferner auch aus der sauren Mutterlauge durch unvollständiges Sättigen mit Ammoniak gefällt. *Ueberjods. Cadmiumoxyd.* Kohlen. Cadmiumoxyd verwandelt sich in einer heißen Lösung von Ueberjodssäure in ein schweres weißes Pulver von normalem Salz,  $\text{CdJ}_2\text{O}_8$ , welchem kleine Mengen der folgenden beigemischt sind. Wendet man bei gleichem Verfahren eine ungentügende Menge von Ueberjodssäure an, so besteht die Abscheidung aus viertel-überjods. Salz,  $\text{Cd}_4\text{J}_2\text{O}_{11} + 3 \text{ H}_2\text{O}$ . Die saure Mutterlauge dieser beiden Salze liefert durch freiwillige Verdunstung halb-überjods. Salz,  $\text{Cd}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 9 \text{ H}_2\text{O}$ , in rechtwinkelig vierseitigen Tafeln des rhombischen Systems (es ist  $\infty P : \infty \dot{P} \infty = 120^\circ 45'$ ;  $\dot{P} \infty : \infty \dot{P} \infty = 128^\circ 30'$ ; Axenverhältniß  $a : b : c$  (Hauptaxe) =  $0,595 : 1 : 0,795$ ). Das Salz ist in Wasser unlöslich und verwandelt sich durch Kochen mit demselben in ein gelbliches Pulver. Ein viertes Salz entsteht als unlöslicher weißer Niederschlag, wenn man normales überjods. Natron in schwefels. Cadmiumlösung eingießt. Es hat die Formel  $\text{Cd}_{10}\text{J}_6\text{O}_{31} + 15 \text{ H}_2\text{O}$  und ist vielleicht als eine Verbindung des halb- und viertelsauren Salzes ( $\text{Cd}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 2 \text{ Cd}_4\text{J}_2\text{O}_{11}$ ) zu betrachten. *Ueberjods. Kupferoxyd.* Das Salz, welches sich bei dem Eintragen von kohlen. Kupferoxyd in Ueber-

Ueberjods.  
Salze.

Ueberjods.  
Salze.

jodsäure als grünes Pulver abscheidet, ist nach Rammelsberg fünftel-überjods. Kupferoxyd, nach dem Trocknen über Schwefelsäure von der Formel  $\text{Cu}_5\text{J}_2\text{O}_{12} + 5 \text{H}_2\text{O}$ . Es verliert bei  $200^\circ$  die Hälfte seines Wassergehaltes. Wird eine Lösung von salpeters. Kupferoxyd mit normalem überjods. Kali versetzt, so entsteht zuerst ein grüner Niederschlag, worauf sich aus dem sauren blauen Filtrat viertelsaures Salz,  $\text{Cu}_4\text{J}_2\text{O}_{11} + 7 \text{H}_2\text{O}$ , in dunkelgrünen mikroskopischen Krystallen absetzt. Aus einer Auflösung von frisch gefälltem Kupferoxydhydrat in Ueberjodsäure scheidet sich zuerst fünftelsaures Salz ab, worauf bei freiwilligem Verdunsten halb-überjods. Salz,  $\text{Cu}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 6 \text{H}_2\text{O}$ , in dunkelgrünen Krystallaggregaten anschiefst. Ein Doppelsalz von Kupferoxyd und Kali fällt als lebhaft grüner Niederschlag nieder, wenn Lösungen von salpeters. Kupferoxyd und halb-überjods. Kali gemischt werden. Die Analyse ergab die Formel  $\text{K}_{12}\text{Cu}_{16}\text{J}_{14}\text{O}_{71} + 60 \text{H}_2\text{O}$  ( $= 3 \text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9, 4 \text{Cu}_4\text{J}_2\text{O}_{11}$ ), die jedoch wegen der leichten Zersetzbarkeit des Salzes beim Auswaschen (wobei das normale Kalisalz in Lösung geht) unsicher ist. Das Salz verliert bei  $260^\circ \frac{1}{4}$  des Wassergehaltes unter Bräunung. Für das mit normalem überjods. Natron und salpeters. Bleioxyd dargestellte *überjods. Bleioxyd* bestätigt Rammelsberg die von Langlois gegebene Formel  $\text{Pb}_3\text{J}_2\text{O}_{10} + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Mit einer Lösung von Ueberjodsäure in der Wärme digerirt färbt es sich gelbroth, ohne Blei abzugeben und ist hiernach in Salpetersäure schwer löslich. *Ueberjods. Quecksilberoxydul*. Eine schwach angesäuerte Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul giebt mit normalem überjods. Natron einen schön gelben Niederschlag von viertelsaurem Salz,  $\text{Hg}_3\text{J}_2\text{O}_{11}$ . Es ist wasserfrei, löst sich in Salpetersäure und beim Erwärmen auch in salpeters. Quecksilberoxydul und zerfällt beim Erhitzen ohne Rückstand in gelbes und rothes Jodid, Quecksilber und Sauerstoff. In Bezug auf das *überjods. Quecksilberoxyd*,  $\text{Hg}_5\text{J}_2\text{O}_{12}$ , stimmen Rammelsberg's Beobachtungen mit

denen von Lautsch (1) überein. Ein Doppelsalz von Kali und Quecksilberoxyd wird aus einer Lösung von Quecksilberchlorid durch allmäligen Zusatz von halb-überjods. Kali als orangerother Niederschlag gefällt, dessen Zusammensetzung der Formel  $K_5\text{Hg}_5\text{J}_6\text{O}_{36}$  ( $= K_5\text{J}_4\text{O}_{24}, \text{Hg}_5\text{J}_2\text{O}_{12}$ ) entspricht. Die Verbindung ist in warmer Salpetersäure schwierig löslich und wird aus der Lösung durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. *Ueberjods. Eisenoxyd.* Halb-überjods. Kali fällt aus Lösungen von Eisenoxysalzen einen hellbraungelben, zu dunkelbraunen Stücken von glänzendem Bruch austrocknenden Niederschlag von sechstelsaurem Salz,  $\text{Fe}_4\text{J}_2\text{O}_{12} + 21 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Fe} = 56$ ). Die überjods. Salze des Eisenoxyduls, Manganoxyduls und Kobaltoxyduls konnte Rammelsberg nicht erhalten. Ueberjods. Alkalien erzeugen in Lösungen von Eisenoxydulsalzen einen bräunlich-gelben Niederschlag von jods. Eisenoxyd, in Manganoxydulsalzen eine Fällung von Superoxydhydrat, welcher sich jods. Manganoxydul beimischt (ein Theil des letzteren bleibt gelöst); dieselben Erscheinungen treten auch beim Auflösen von kohlen. Manganoxydul in Ueberjodsäure ein. Kobaltoxydulsalze verhalten sich ähnlich. — In Bezug auf das Verhalten der überjods. Salze in höherer Temperatur hebt Rammelsberg (2) Folgendes hervor. Die normalen Salze der einwerthigen Metalle (K, Na, Ag) zersetzen sich in Jodmetall und Sauerstoff, viele andere entwickeln Sauerstoff und Jod, indem sie entweder fast reines Oxyd zurücklassen (Magnesia-, Nickeloxydulsalz), oder ein Gemenge von Jodid und Oxyd (Bleioxyd-, Kupferoxyd-, Cadmiumoxydsalz u. a.). Die Quecksilbersalze geben Metall, Jodid und Sauerstoff, die Ammoniaksalze zerfallen unter heftiger Detonation in Jod, Stickstoff, Sauerstoff und Wasser. Von den halb-überjods. Salzen

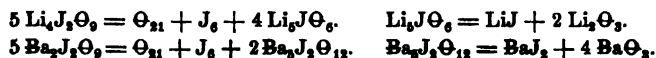
Ueberjods.  
Salze.

(1) Jahresber. f. 1867, 165. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 131; Zeitschr. Chem. 1868, 434; Chem. Centr. 1869, 284.



Ueberjods.  
Salze.

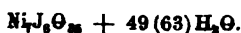
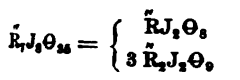
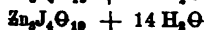
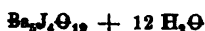
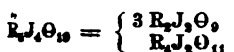
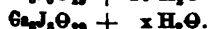
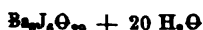
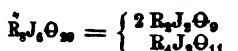
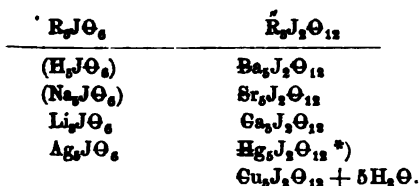
gibt nur das des Silbers einen sauerstofffreien Rückstand (Jodsilber und Silber); das Kalium- und Natriumsalz verlieren selbst in sehr hoher Temperatur höchstens  $\frac{8}{9}$  ihres Sauerstoffgehaltes, indem sie einen Körper von der Zusammensetzung  $R_4J_2O$  hinterlassen, das Natronsalz in niedriger Temperatur nur  $\frac{2}{3}$ , indem das constante Product  $Na_4J_2O_3$  zurückbleibt. Nach dem Verhalten dieses Rückstandes gegen Silber- und Barytsalze (welche damit Jodmetall und fünftel-überjods. Salz bilden) läßt sich derselbe zwar als ein Gemenge von Jodnatrium und fünftel-überjods. Natron betrachten; wahrscheinlicher aber besteht derselbe aus Jodnatrium und einem nicht für sich bekannten Natrium-superoxyd  $Na_2O_3$ , welche sich erst bei der Einwirkung des Wassers zu fünftels. Salz umsetzen:  $Na_4J_2O_3 = 2 NaJ + Na_2O_3$ ;  $NaJ + 2 Na_2O_3 = Na_3JO_6$ . Dieselbe Betrachtungsweise läßt sich auch auf die Glührückstände anwenden, welche halbüberjods. Lithion, -Baryt, -Strontian und -Kalk unter Entwicklung von Sauerstoff und Jod hinterlassen, sowie auf die damit identischen des jods. Baryts, -Strontians und -Kalks (1). Man hat (unter Annahme von Trioxyden):



Rammelsberg giebt schließlic die folgende Uebersicht der Sättigungsstufen der überjods. Salze:

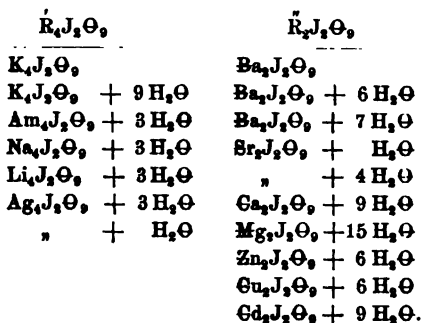
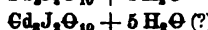
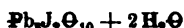
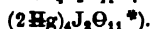
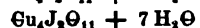
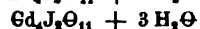
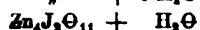
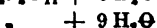
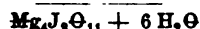
1. Normale Perjodate :				2. Dreifünftel-Perjodate :	
$\overset{R}{R}J\Theta_4$		$\overset{R}{R}J_2\Theta_3$		$\overset{R}{R}_3J_2\Theta_{25} = \left\{ \begin{array}{l} RJ_2\Theta_3 \\ 2 R_2J_2\Theta_3 \end{array} \right.$	
KJ $\Theta_4$	NaJ $\Theta_4$	SrJ $_2\Theta_3$	+ 6 H $_2\Theta$	Ba $_3J_2\Theta_{25}$	+ 18 H $_2\Theta$
AmJ $\Theta_4$	LiJ $\Theta_4$	MgJ $_2\Theta_3$	+ 10 H $_2\Theta$	Sr $_3J_2\Theta_{25}$	+ 14 H $_2\Theta$ .
	AgJ $\Theta_4$	EdJ $_2\Theta_3$			

(1) Darüber, daß eine Mischung von Jodbaryum und Baryumsuperoxyd ( $BaO_3$ ) sich nach dem Erhitzen gegen Reagentien wie ein Gemenge von fünftel-überjods. Baryt und freiem Baryt verhält, vgl. Rammelsberg's ältere Versuche Pogg. Ann. XLIV, 577.

3. *Vieriebsattel-Perjodate* :5. *Zweifünfstel-Perjodate* :6. *Dreiechstel-Perjodate* :9. *Fünfstel-Perjodate* :

\*) Hg = 200.

\*\*) Fe = 112.

4. *Halb-Perjodate* :7. *Drittel-Perjodate* :8. *Viertel-Perjodate* :10. *Sechstel-Perjodate* :

E. Ludwig (1) hat die Dichte des Chlors nach dem Chlor.  
Bunsen'schen Verfahren (2) für einige Temperaturen mit  
folgendem Resultat bestimmt:

Temperatur	20°	50°	100°	150°	200°
Dichte	2,4807	2,4783	2,4685	2,4609	2,4502
im Mittel von 17 Versuchen		12 Vers.	5 Vers.	5 Vers.	6 Vers.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 232; Zeitschr. Chem.  
1869, 172. — (2) Jahresber. f. 1867, 38.

Da sich aus dem von Stas (1) bestimmten Atomgewichte des Chlors (35,457) die Dichte 2,45012 berechnet, so zeigen diese Werthe, daß das Chlorgas sich denjenigen Dämpfen anschließt, welche erst bei weit von ihrer Verdichtungstemperatur abliegenden Wärmegraden dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetz folgen (2).

Ueberschlors.  
und über-  
mangans.  
Salze.

P. Groth (3) hat die überchlors. und übermangans. Salze des Kali's und Ammoniaks einer sorgfältigen krystallographischen Untersuchung unterworfen, um über das Verhältniß zu entscheiden, in welchem die Krystallform gemischter Krystalle dieser beiden isomorphen Salze zu der der reinen steht. *Ueberschlors. Kali* krystallisirt aus der heiß gesättigten langsam erkaltenden Lösung in der von Mitscherlich (4) beobachteten rhombischen Form (4), durch freiwillige Verdunstung der kalt gesättigten Lösung in modificirten Tafeln, ähnlich der von Rammelsberg beschriebenen Combination (5); die von Rammelsberg als  $\bar{P}\infty$  aufgeführte Fläche erwies sich aber als  $2\bar{P}\infty$ . Für die Grundform berechnet Groth aus Seinen Messungen das Axenverhältniß  $a$  (Brachydiagonale):  $b : c$  (Hauptaxe) = 0,7819 : 1 : 0,6396. Die Krystalle sind vollkommen nach  $0P$ , gut nach  $\infty P$  und spurweise nach  $\bar{P}\infty$  spaltbar. Das isomorphe *Ammoniaksalz* wurde in wasserhellen kleinen Prismen ( $\infty P . 0P$ , zuweilen auch  $\bar{P}\infty$ ) erhalten, die aber zu genauen Messungen nicht geeignet waren. Es ist spaltbar nach  $\infty P$ , weniger gut nach  $0P$ . Beide Salze wie auch das überjods. Kali besitzen positive

(1) Jahresber. f. 1865, 16; f. 1867, 18. — (2) Ludwig empfiehlt auf Grund einiger Versuche, die Kenntniß der spec. Gewichte des Chlors (welche für intermediäre Temperaturen durch Interpolation zu berechnen sind) zur Darstellung titrirter Jodlösungen zu verwerthen, indem man ein unter Berücksichtigung der Temperatur und des Drucks gemessenes Volum von reinem, entweder vollkommen trockenem oder mit Wasserdampf gesättigtem Chlor durch Jodkaliumlösung absorbiren läßt. — (3) Pogg. Ann. CXXXIII, 193. — (4) Rammelsberg, krystallographische Chemie S. 141, Figur 171. — (5) Ebendasselbst Figur 172.

Doppelbrechung. *Uebersmangans. Kali.* Aus Seinen von Mitscherlich's Angaben nur wenig abweichenden Messungen leitet Groth für dieses Salz das Axenverhältniß  $a : b : c = 0,7974 : 1 : 0,6492$  ab. Die Krystalle sind nach der Makrodiagonale säulenförmig entwickelt und zeigen an den Polen die Prismen  $\infty P$  und  $2 \bar{P} \infty$ ; ihre wegen der inneren Struktur der Krystalle nur schwierig zu beobachtende Spaltbarkeit ist vollkommen nach  $0 P$  und  $\infty P$ . Das in glanzlosen Krystallen anschießende und daher zu genauen Messungen nicht geeignete *übersmangans. Ammoniak* ergab das Axenverhältniß  $a : b : c = 0,8141 : 1 : 0,6560$ ; die Spaltbarkeit ließ sich nicht beobachten. — Bei der Untersuchung gemischter Krystalle von überchlors. und übersmangans. Kali kam Groth zu dem Resultat, daß die Winkel derselben nicht innerhalb der durch die reinen Salze gegebenen Grenzen fallen, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist, in welcher  $KClO_4$  mit A, und  $KMnO_4$  mit B bezeichnet ist:

Überchlors.  
und über-  
mangans.  
Salze.

	$\infty P : \infty P$	$\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$	$2 \bar{P} \infty : 2 \bar{P} \infty$
A	$103^\circ 57', 7$	$101^\circ 22'$	$104^\circ 0'$
A mit $\frac{1}{2}$ pC. B	$104^\circ 43'$	$101^\circ 31'$	$103^\circ 7'$
11 Mol. A + 1 Mol. B	$104^\circ 7'$	$101^\circ 10'$	$104^\circ 4'$
11 Mol. A + 2 Mol. B	$103^\circ 50'$	$101^\circ 34'$	$103^\circ 59'$
B	$102^\circ 51'$	$101^\circ 42'$	$104^\circ 49'$

Groth schließt hieraus, daß eine Beimischung des übersmangans. Salzes zum überchlors. in dem inneren Bau desselben eine Einwirkung hervorbringt, welche sich in den drei ungleichwerthigen Axen in ungleicher Weise manifestirt, wobei es freilich auffallend bleibt, daß diese Einwirkung sich mit der Zunahme der Menge des übersmangans. Kali's verringert. — Sehr gut ausgebildete und glänzende Krystalle von überchlors. und übersmangans. Ammoniak (von dem letzteren ungefähr 1 pC. enthaltend) ergaben die Neigungen  $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 102^\circ 6'$ ;  $2 \bar{P} \infty = 2 \bar{P} \infty = 104^\circ 8'$ . Aus diesen von den Winkeln des überchlors. Ammoniaks nur wenig abweichenden Werthen läßt sich gleichwohl wegen

Ueberchlorsäure  
und übermangan-  
salze.

der Unsicherheit der Messungen der beiden reinen Salze kein Schluß ziehen. Gemischte Krystalle von chroms. und schwefels. Kali waren ihrer mangelhaften Ausbildung wegen zu Messungen nicht geeignet. — Bezüglich der allgemeinen Betrachtungen über die Formen isomorpher Mischungen, welche Groth an diese Resultate anknüpft, verweisen wir auf die Abhandlung.

P. Groth (1) berichtet ferner über einige erfolglose Versuche, basische alkalische Salze der Ueberchlorsäure und Doppelsalze (von Magnesia und Ammoniak, Eisenoxydul und Ammoniak, Nickeloxydul und Ammoniak) derselben Säure darzustellen.

Chlorkohlen-  
oxyd.

Chlorkohlenoxyd,  $\text{COCl}_2$ , bildet sich nach Versuchen, welche P. Schützenberger (2) in der Absicht anstellte, eine synthetische, von der Einwirkung des Sonnenlichtes unabhängige Darstellungsweise dieser Verbindung aufzufinden, 1) wenn man eine Mischung von Chlor und Kohlenoxyd über Platinschwamm leitet, der in einer Glasröhre zum Dunkelrothglühen erhitzt wird. Hierbei entstehen zugleich große Mengen einer festen Platinverbindung, die sich im kälteren Theil der Röhre als flockiges gelbes Pulver oder als krystallinische braungelbe Masse verdichtet (vgl. bei Platin); 2) wenn man in dem Carbonperchlorid zwei Atome Chlor durch ein Atom Sauerstoff ersetzt. Dies wird erreicht a) indem man überschüssigen Chlorkohlenstoff mit Zinkoxyd in einer geschlossenen Röhre mehrere Stunden auf  $200^\circ$  erhitzt. Das nach der Gleichung  $\text{CCl}_4 + \text{ZnO} = \text{COCl}_2 + \text{ZnCl}_2$  gebildete Gas wird aber durch das Zinkoxyd zum größten Theil wieder zersetzt und liefert daher nur eine Mischung von Kohlensäure mit etwa  $\frac{1}{30}$  Phosgen; b) indem man ein Gemenge von Kohlenoxyd und Carbonper-

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 227. — (2) Compt. rend. LXVI, 747; Ann. chim. phys. [4] XV, 100; Bull. soc. chim. [2] X, 188; Phil. Mag. [4] XXXV, 452; Sill. Am. J. [2] XLVII, 423; Zeitschr. Chem. 1868, 382; Chem. Centr. 1869, 128; J. pr. Chem. CVII, 122.

chloriddampf über auf 400° erhitzten Bimsstein leitet. Das <sup>Chlorkohlenoxyd.</sup> wahrscheinlich nach der Gleichung  $2 [\text{CCl}_4 + \text{CO}] = 2 \text{COCl}_2 + \text{C}_2\text{Cl}_4$  ziemlich reichlich entstehende Phosgen bleibt mit Kohlenoxyd gemengt; c) indem man in der vorbergehenden Reaction das Kohlenoxyd durch Kohlensäure ersetzt; die Umsetzung, welche der Gleichung  $\text{CCl}_4 + \text{CO}_2 = 2 \text{COCl}_2$  zu entsprechen scheint, liefert ein mit Kohlensäure gemengtes Gas. Schützenberger hält die Reactionen b und c zur Darstellung des Gases für geeignet, wenn bei der Anwendung desselben eine Beimischung von Kohlenoxyd oder Kohlensäure ohne Nachtheil ist. Er vermuthet, daß sich Phosgen auch (neben Chlorthionyl) bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Schwefelkohlenstoff bildet.

Th. Wilm und G. Wischin (1) empfehlen zur Darstellung von Chlorkohlenoxyd aus Chlor und Kohlenoxyd unter dem Einfluß des Sonnenlichtes die beiden ganz trocknen Gase in etwa gleich raschem Strom (das Kohlenoxyd etwas vorwiegend) auf den Boden eines 10 Liter fassenden Ballons von weißem Glase und die Mischung aus diesem auf den Boden eines zweiten gleich großen Ballons zu leiten, in welchem sich die noch unverbundenen Reste der beiden Gase vereinigen. In einen dritten mit dem zweiten verbundenen Ballon tritt dann reines, nur wenig Kohlenoxyd, aber keine Spur von freiem Chlor enthaltendes Phosgen. Zum Verschluss der Ballons sind durchbohrte Kautschoukpfpfen anzuwenden. Durch geeignete Regulirung des Gaszuflusses kann die Verbindung in continuirlichem Strom von beliebiger Geschwindigkeit, und bei günstiger Witterung beispielsweise durch Einleiten in absoluten, gut abgekühlten Alkohol in einem Tage eine Quantität von 2 bis 3 Pfunden Chlorkohlensäureäther erhalten werden.

Das nach Chevrier's Verfahren (2) dargestellte Phos- <sup>Phosphorsulfchlorid.</sup>

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 5; Bull. soc. chim. [2] X, 33. —

(2) Jahresber. f. 1866, 114.

phorsulfochlorid kann nach A. v. Flemming (1) von dem gewöhnlich beigemengten Phosphorsuperchlorür ( $\text{PCl}_5$ ) durch kurzes Schütteln mit wenig Wasser befreit werden, wodurch das Sulfochlorür langsamer als das Chlorür zersetzt wird. Das gewaschene Oel giebt bei der Destillation zuerst ein etwas wasserhaltiges, dann aber ein vollkommen reines Product. Ein erheblicher Verlust ist bei dieser Reinigung nicht zu vermeiden.

Fluor.

Nach P. Cillis (2) wird beim Glühen einer Mischung von chlors. Kali und Fluorcalcium reiner Sauerstoff entwickelt; das Fluorcalcium bleibt unverändert im Rückstand. Cillis betrachtet daher Prat's Angaben (3) über Fluor als irrthümlich.

Stickstoff.  
Salpetrige  
Säure.  
Bildung der-  
selben.

F. A. Haarstick (4) findet, daß die Bildung der salpetrigen Säure aus Ammoniak im Boden hauptsächlich unter dem Einfluß und auf Kosten des Eisenoxyds erfolgt, welches sich zuerst mit dem Ammoniak zu Eisenoxyd-Ammoniak verbinde und später in salpetrige. Eisenoxyd übergehe. Als Argument hierfür führt Haarstick an, daß Eisenrost und jeder eisenhaltige Sand angesäuerten Jodkaliumstärkekleister sogleich bläut (5).

O. L o e w (6) hat beobachtet, daß mit einer verdünnten Lösung von Alloxan getränkte Streifen von Filtrirpapier sich beim Trocknen in einer vollkommen ammoniakfreien Atmosphäre röthen, und zwar besonders schnell im directen

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 56; Zeitschr. Chem. 1868, 288; Bull. soc. chim. [2] X, 231. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 660. — (3) Jahresber. f. 1867, 175. — (4) Chem. Centr. 1868, 927. — (5) W. J. Palmer hat Seine in den nordwestlichen Provinzen Ostindiens gesammelten Erfahrungen über Salpeterbildung veröffentlicht (Chem. Soc. J. [2] VI, 318; J. pr. Chem. CV, 297). Nach Ihm findet dieselbe dort nur in der Nähe dicht bewohnter Orte, auf kalkigem Boden, in welchem das Niveau des natürlichen Wassers 20 bis 40 Fufs unter der Oberfläche steht, in reichlichem Grade statt, und zwar nach Seiner Annahme ausschließlich aus Harnstoff. — (6) Sill. Am. J. [2] XLV, 29; Zeitschr. Chem. 1868, 606.

Sonnenlicht. Er leitet diese Färbung von der mit der Verdunstung des Wassers verbundenen Bildung von salpetrigs. Ammoniak (1) ab, welches nach Seiner Angabe wie freies Ammoniak auf Alloxan wirkt.

Nach N. Bunge (2) wird bei der Einwirkung von <sup>Untersalpetersäure.</sup> Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2) auf arsenige Säure auſser Untersalpetersäure, die nur im Anfang rein auftritt, später auch Stickoxydgas entwickelt (3).

Salet (4) hat ein experimentelles Argument für die Ansicht geliefert, daß der Untersalpetersäuredampf bei niedriger Temperatur als  $N_2O_4$  (= 2 Vol.) existirt, und daß diese Verbindung in der Wärme theilweise und zwar mit steigender Temperatur in zunehmendem Grade in zwei Molecule  $NO_2$  ( $NO_2$  = 2 Vol.) zerfällt (5). Er berechnete zunächst aus den von Deville und Troost bestimmten Dampfdichten der Untersalpetersäure (6) den Betrag der Zersetzung bei den verschiedenen beobachteten Temperaturen auf Grund der Relationen

$$a + b = D; \quad \frac{a}{23} + \frac{b}{46} = 1$$

$$a = 46 - D; \quad b = 2D - 46,$$

in welchen D die auf  $H = 1$  als Einheit bezogene Dichte des gemengten Dampfes, a und b die in demselben enthaltenen Gewichtsmengen von  $NO_2$  und  $N_2O_4$ , 23 die theoretische Dichte von  $NO_2$ , 46 die von  $N_2O_4$  bezeichnet, nach der Formel  $\frac{a}{D}$ , welche die in der Einheit des Dampfes enthaltene Gewichtsmenge von  $NO_2$  ausdrückt (siehe die Tabelle A, S. 178 und vgl. S. 73 die von Naumann berechneten Werthe). Er berechnete sodann unter der Annahme, daß der Dampf von  $N_2O_4$  farblos, derjenige

- (1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 156; f. 1862, 95; f. 1868, 167. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 648; Bull. soc. chim. [2] XI, 237. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1866, 141. — (4) Compt. rend. LXVII, 488; Bull. soc. chim. [2] XI, 479; Phil. Mag. [4] XXXVII, 312; Zeitschr. Chem. 1868, 716. — (5) Vgl. Wurtz' Chimie moderne, p. 156. — (6) Jahresber. f. 1867, 177.



Untersalpetersäure.

von  $\text{NO}_2$  aber gefärbt ist, die Längen, welche eine auf der Temperatur  $26^{\circ},7$  erhaltene Dampfschicht haben müßte, um mit einer Schicht von constanter und als Einheit gesetzter Länge des auf die unten angegebenen Temperaturen erhitzten Dampfes gleiche Intensität der Färbung zu zeigen. Er bestimmte andererseits, nachdem Er festgestellt hatte, daß eine dünne heiße Schicht von Untersalpetersäuredampf und eine längere kalte von gleicher Intensität der Farbe auch ein gleiches Absorptionsspectrum geben, die erforderlichen Schichtenlängen mittelst eines sinnreichen Verfahrens direct. Die nahe Uebereinstimmung des Versuchs mit der Theorie ist aus der Tabelle B ersichtlich, in welcher unter „berechnete Längen“ die nach der Formel  $x = \frac{a}{D} \frac{P}{3.1214 \times 20,26}$  erhaltenen Werthe gegeben sind (P bezeichnet das Gewicht der Volumeinheit des Dampfes bei  $t^{\circ}$ ) :

A			B	
Temperatur $t^{\circ}$	Gewicht P eines Liters Dampf	$\frac{a}{D}$	Berechnete Schichtenlängen	Gefundene Schichtenlängen
26°,7	3,1214	20,26 pC.	1	1
35,4	2,8975	25,8	1,182	1,18
39,8	2,7745	29,6	1,299	1,28
49,6	2,4793	40,5	1,588	"
60,2	2,1980	53,3	1,852	1,9
70,0	1,9768	66,1	2,066	"
80,6	1,7973	76,9	2,185	2,2
90,0	1,6744	85,1	2,253	"
100,1	1,5892	89,7	2,254	2,3
111,3	1,5144	93,3	2,234	2,25
121,5	1,4519	96,6	2,218	2,24
135,0	1,3814	99,1	2,165	2,20
154,0	1,3082	101,7 *)	2,104	2,12
200,0			1,9	1,95
225,0			1,8	"
250,0			1,7	"
275,0			1,6	1,6
300,0			1,56	1,52

\*) entsprechend der etwas zu niedrig gefundenen Dichte.

Diese Zahlen zeigen, daß die Färbung im Anfang rasch mit der Temperatur steigt, daß sie ein Maximum erreicht, wenn die Abnahme der Dichtigkeit der Zunahme der Färbung das Gleichgewicht hält, und daß sie später abnimmt, wenn die Verminderung der Dichte überwiegt.

Nach Schönbain (1) besitzen diejenigen organischen Substanzen, welche Wasserstoffhyperoxyd katalytisch zerlegen (2), auch das Vermögen, salpeters. Salze in ihren Lösungen zu salpetrigs. zu reduciren und die salpetrigs. schließlich vollständig zu zersetzen. Er beobachtete dieses Verhalten namentlich an frischen Conferven, Hefe und Pilzen im Allgemeinen, sowie an Blutkörperchen. Brunnenwasser, welches mit Zink in bekannter Weise behandelt angesäuerten Jodkaliumstärkekleister bläut, giebt diese Reaction auch nach mehrstündigem Eintauchen einer genügenden Menge frischer Conferven (an reines Wasser geben diese weder salpeters. noch salpetrigs. Salz ab) (3). Manches Brunnenwasser (zu Basel) enthält salpetrigs. Salze, was Schönbain ebenfalls als von der Berührung (des ursprünglich salpetersäurehaltigen Wassers) mit solchen organischen Materien abhängig betrachtet. Durch Gegenwart von Blausäure wird die Wirksamkeit aller dieser Substanzen aufgehoben, kehrt aber mit dem Verdunsten derselben wieder; durch kurzes Eintauchen in siedendes Wasser wird sie fast vollständig zerstört.

Salpeter-  
säure.

(1) Aus Verhandl. der naturforsch. Gesellsch. in Basel 1868, 15 in J. pr. Chem. CV, 208. — (2) Jahresber. f. 1863, 577. — (3) Bezüglich des häufigen Vorkommens salpetrigs. Salze in Pflanzen berichtet Schönbain seine frühere Angabe (Jahresber. f. 1863, 159) jetzt (J. pr. Chem. CV, 206) dahin, daß die angeführte Reaction in manchen Fällen auf der Bildung von activem Sauerstoff und nicht auf der Gegenwart von salpetrigs. Salz beruhte.

Atmosphä-  
rische Luft.  
Gehalt der-  
selben an  
Ozon, Was-  
serstoffhyper-  
oxyd.

A. Houzeau (1) bespricht diejenigen Eigenschaften der Luft, welche nach Seiner Ansicht beweisen, daß der in derselben enthaltene active Stoff Ozon ist (2). Er rechnet dazu auch den schwachen Ozongeruch, welcher besonders auf dem Lande bei Schneefällen bemerklich werde, wenn man nach längerem Aufenthalt im Zimmer ins Freie trete. Er zeigt ferner (3), daß diese active Substanz nicht Wasserstoffhyperoxyd ist, wiewohl das Vorhandensein desselben nach dem, was über seine Bildung bei Oxydationsprocessen bekannt ist, sich in der Luft allerdings erwarten ließe. Es gelang Houzeau weder in den ersten Antheilen des auf dem Lande fallenden Regens, noch in dem Thau, der sich (im Juni des Nachts) aus einer sehr activen Luft niederschlug, nach dem S. 146 angegebenen Verfahren Wasserstoffhyperoxyd aufzufinden, während vergleichende Versuche ergaben, daß bei der Verdichtung von Wasserdampf in einer Atmosphäre, die eine geringe Menge von Wasserstoffhyperoxyd enthält, diese Verbindung in dem verdichteten Wasser mit Sicherheit nachweisbar ist, und andererseits zeigten, daß sie bei dem Verdampfen von Wasser in einer reinen Atmosphäre nicht *gebildet* wird. — A. Schönbein (4) hat dagegen beobachtet, daß nicht nur das Wasser der Gewitterregen, sondern auch Regenwasser überhaupt, wenn es durch Guajactinctur milchig gemacht wurde, sich auf Zusatz von wässerigem Malzauszug rasch bläut, und daß solches Wasser diese Eigenschaft durch alle diejenigen Substanzen, welche Wasserstoffhyperoxyd katalytisch zerlegen, sogleich, ziemlich schnell auch bei der Aufbewahrung verliert. Er schließt daher, daß in dem

(1) Compt. rend. LXVI, 491; Bull. soc. chim. [2] X, 229 und XI, 465; Zeitschr. Chem. 1868, 375; Chem. Centr. 1868, 316, 317. —

(2) Vgl. Jahresber. f. 1867, 179. — (3) Compt. rend. LXVI, 314; Ann. chim. phys. [4] XIV, 305. — (4) Aus Verhandl. der naturforschenden Gesellsch. in Basel 1868 in J. pr. Chem. CVI, 270; N. Repert. Pharm. XVIII, 364.

Regenwasser kleine Mengen von Wasserstoffhyperoxyd enthalten sind, und daß dieses letztere auch ein constanter, wiewohl nur spurweise vorhandener und nach der Stärke der electrischen Entladungen (die die wesentliche Ursache seiner Bildung sind) an Menge variirender Bestandtheil der Atmosphäre ist. Im Wasser von Gewitterregen hatte übrigens schon Meissner (1) Wasserstoffhyperoxyd aufgefunden.

H. Reinsch (2) hat bei der Fortsetzung Seiner Studien (3) über accessorische Bestandtheile der atmosphärischen Luft neben anderen Substanzen (unter welchen auch Anilin sein soll) einen geringen Gehalt an Phosphorsäure und Schwefelsäure constatirt. In 25 Kubikmetern Luft, die durch verdünntes Ammoniak und hierauf durch salzsäurehaltiges Wasser gesogen wurde, war die Menge dieser beiden Säuren nicht genau bestimmbar (das erhaltene unreine Gemenge von schwefels. und phosphors. Natron und Kali betrug 23 Mgrm.).

Accessorische  
Bestandtheile  
der atmo-  
sphärischen  
Luft.

H. Landolt (4) ist durch die von Wetherill (5) und Pfeil und Lippmann (6) ausgesprochene Ansicht, daß das s. g. Ammoniumamalgam kein Ammonium enthalte, sondern nur mechanisch durch Gasblasen aufgetriebenes Quecksilber sei, zu einigen Versuchen über diesen Körper veranlaßt worden. Er erhielt aus electrolytisch dargestelltem, rasch mit kaltem Wasser abgewaschenem Amalgam (7) bei der Zersetzung mit Salzsäure auf 1 Vol.

Ammoniak.  
Ammonium  
(Amalgam).

(1) In 8. Schrift : Untersuchungen über den Sauerstoff. Hannover 1863. — (2) N. Jahrb. Pharm. XXX, 282. — (3) Jahresber. f. 1865, 153. — (4) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 346; Zeitschr. Chem. 1869, 429; Bull. soc. chim. [2] XII, 37. — (5) Jahresber. f. 1865, 277. — (6) Jahresber. f. 1866, 144. — (7) Der angewendete Apparat bestand aus einer Glasschale und einem auf einem niedrigen Dreieck in diese eingesetzten Thonschälchen (Boden einer Thonzelle). In beide wurde eine Schicht Quecksilber und darüber eine Lösung von Chlorammonium oder schwefels. Ammoniak gegossen, und der positive Pol einer Batterie von 6 bis 10 Grove'schen Elementen in das Quecksilber der Glas-

Ammonium  
(Amalgam).

Wasserstoff 2,15 bis 2,4 Vol. Ammoniak, welche Zahlen, da ein Verlust von Wasserstoff bei dem Versuch nicht zu vermeiden ist, auf das schon von Davy (1) gefundene und den Zersetzungsproducten des Ammoniums entsprechende Verhältniß von 1 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol. Ammoniak hindeuten. 100 Thl. Quecksilber nahmen in verschiedenen Versuchen die Elemente von 0,054 bis 0,090 Thl. Ammonium auf, im Maximum bei der Zersetzung 15,2 Vol. Ammoniak und 7,6 Vol. Wasserstoff entsprechend. Das s. g. Amalgam scheint demnach allerdings Ammonium zu enthalten, wofür auch der Umstand spricht, daß Ammoniak und Wasserstoff einzeln weder im freien Zustande noch im Entwicklungsmoment von Quecksilber absorbiert werden. Gleichwohl ist dasselbe in seinem Verhalten zu Metallsalzen von dem Kalium- und Natriumamalgam ganz verschieden, sofern es in Lösungen von salpeters. Silberoxyd, schwefels. Kupferoxyd oder Eisenchlorid in gewöhnlicher Weise zerfällt, ohne eine Spur dieser Metalle zu reduciren. Seine Natur bleibt daher räthselhaft. Salzs. Trimethylamin giebt nach Landolt, wenn es frei von Salmiak ist, kein Amalgam (2).

Dissociation  
der Verbindungen von  
Ammoniak  
mit Chlor-  
metallen.

F. Isambert (3) hat die Dissociation einiger Verbindungen von Chlormetallen mit Ammoniak in derselben Weise, wie Debray (4) die des Kalkspathes und mit folgendem Resultat untersucht. Chlorsilber-Ammoniak. Chlorsilber bildet mit Ammoniak außer der schon bekannten Verbindung  $2\text{AgCl}$ ,  $3\text{NH}_3$ , welche oberhalb  $20^\circ$  entsteht, noch eine an Ammoniak reichere,  $\text{AgCl}$ ,  $3\text{NH}_3$ , welche sich zwischen  $0^\circ$  und  $15^\circ$  bildet. Wird eine dieser Ver-

schale, der negative in das des Thonschälchens eingetaucht. Das Anschwellen geht in dem letzteren langsam und ohne Entwicklung von Gasblasen vor sich, so lange der Punkt der Sättigung nicht erreicht ist. — (1) L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., I, 530. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 144. — (3) Compt. rend. LXVI, 1259; Zeitschr. Chem. 1868, 570. — (4) Jahresber. f. 1867, 85.

bindungen erhitzt, so bleibt die Tension des abgeschiedenen Ammoniaks für dieselbe Temperatur constant und steigt mit Erhöhung der Temperatur, auch wenn ein beträchtlicher Theil des Ammoniakgases entfernt wird. Geht man von der an Ammoniak reicheren Verbindung aus, so wird der Druck, nachdem etwa die Hälfte des Ammoniaks abgeschieden und aus dem Apparat entleert ist, für kurze Zeit veränderlich, geht aber alsdann in den constanten der Verbindung  $2\text{AgCl}, 3\text{NH}_3$  entsprechenden über. Der letztere beträgt bei  $68^\circ$  760 MM.; die Tension der Verbindung  $\text{AgCl}, 3\text{NH}_3$  bei  $21^\circ$  800 MM. Bei diesen Temperaturen können die Verbindungen sich demnach unter dem atmosphärischen Druck nicht bilden. Aus beiden läßt sich in einer Faraday'schen Röhre flüssiges Ammoniak darstellen; beträgt die Temperatur des abgekühlten Schenkels etwa  $13^\circ,5$ , so muß die Verbindung  $\text{AgCl}, 3\text{NH}_3$  auf  $56^\circ$ , die Verbindung  $2\text{AgCl}, 3\text{NH}_3$  auf  $103^\circ$  erhitzt werden. Jodsilber und Cyansilber nehmen nur wenig Ammoniak auf; die Verbindungen zeigen ein ähnliches Verhalten. Chlorcalcium bildet nach Isambert mit Ammoniak die Verbindungen  $\text{CaCl}, \text{NH}_3$ ;  $\text{CaCl}, 2\text{NH}_3$ ;  $\text{CaCl}, 4\text{NH}_3$ . Die beiden letzteren geben bei gleichbleibender Temperatur constante Dissociationstensionen, die in ähnlicher Weise wie bei den hervorgehenden mit der Temperatur wachsen. Wenn die Hälfte des Ammoniaks aus der Verbindung  $\text{CaCl}, 4\text{NH}_3$  abgeschieden ist, so geht die Tension plötzlich in die der Verbindung  $\text{CaCl}, 2\text{NH}_3$  über. Die Verbindung  $\text{CaCl}, \text{NH}_3$  wird schwierig und nur bei höherer Temperatur zersetzt. Ein ähnliches Verhalten zeigen ferner das bisher nicht bekannte Jodcalcium-Ammoniak,  $\text{CaJ}, 3\text{NH}_3$ , und eine zweite nicht genauer untersuchte Ammoniakverbindung des Jodcalciums, ferner Chlorzink-Ammoniak,  $\text{ZnCl}, 3\text{NH}_3$ , und Chlormagnesium-Ammoniak,  $\text{MgCl}, 3\text{NH}_3$ , welche durch Erhitzen in die Verbindungen  $\text{ZnCl}, 2\text{NH}_3$  und  $\text{MgCl}, 2\text{NH}_3$  übergehen, sowie Quecksilberchlorür-Ammoniak,  $\text{Hg}_2\text{Cl}, \text{NH}_3$ . — Wenn das Ammoniak

Dissociation  
der Verbindungen von  
Ammoniak  
mit Chlor-  
metallen.

mit der absorbirenden Substanz keine Verbindung eingeht, so bleibt die Tension des durch Erhitzen abgeschiedenen Gases für dieselbe Temperatur nicht constant, sondern wird rasch in dem Maße schwächer, wie die Menge des Gases im Apparat sich verringert. Holzkohle, die Ammoniak absorbirt hat, verhält sich daher einer wässerigen Lösung von Sauerstoff oder Kohlensäure analog und dasselbe findet auch bei der wässerigen Lösung des Ammoniaks statt, was beweist, daß diese wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur und unter normalem Druck keine Verbindung enthält.

Schwefel-  
ammonium.

A. Horstmann (1) hat die Dampfdichte des Schwefelammoniums nach der Bunsen'schen Methode (2) bestimmt. Das Dampfgefäß wurde zuerst mit Ammoniak (aus Ammoniakflüssigkeit entwickelt und durch Aetzkalk und Kalihydrat getrocknet) gefüllt und das (aus Schwefelantimon dargestellte, über gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser aufgefangene) Schwefelwasserstoffgas in beliebiger Menge und mit der erforderlichen Geschwindigkeit zugeleitet. Der Zutritt der Luft war durch einen Ansatz an die Dampföhre, in welchen die Zuleitungsröhren eingesetzt waren und durch welchen der Ueberschuß der Gase austrat, unschädlich gemacht. Die gebildete Verbindung schied sich nach dem Erkalten des Apparats an der Gefäßwandung in farblosen Krystallen ab und beim Oeffnen unter Wasser füllte sich das Gefäß, ohne daß eine Luftblase zurückblieb. Die erhaltenen Resultate sind aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich, in welcher unter *a* die Dichte der Mischung gegeben ist, welche sich aus der theoretischen Dichte des Schwefelwasserstoffs (1,175) und des Ammoniaks (0,587) unter der Annahme berechnet, daß

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 74; Zeitschr. Chem. 1868, 463; N. Arch. phys. nat. XXXII, 286; Bull. soc. chim. [2] XI, 141. —

(2) Jahresber. f. 1867, 83.

die beiden Gase unverbunden in derselben enthalten sind, unter b diejenige, welche sich ergibt, wenn in der Mischung eine Verbindung von 2 Vol. Ammoniak und 1 Vol. Schwefelwasserstoff mit der Dichte 1,26 (wie sie Deville und Troost angeben) angenommen wird.

Temperatur	Beobachtete Dichte	Volumprocente von		Berechnete Dichte	
		NH <sub>3</sub>	HS	a	b
85°,9	0,622	93,57	6,43	0,625	0,68
80,0	0,653	89,28	10,72	0,650	0,75
85,6	0,750	72,24	27,76	0,750	1,10
56,4	0,768	71,65	28,35	0,754	1,12
—	—	66,66	33,33	0,783	1,26
84,1	0,832	59,90	40,10	0,823	1,25
—	—	50,00	50,00	0,881	1,22
58,9	0,947	39,93	60,07	0,940	1,22

Aus der Uebereinstimmung der beobachteten mit der unter a gegebenen berechneten Dichte folgert Horstmann, daß bei den Temperaturen und unter den Bedingungen der Versuche Ammoniak und Schwefelwasserstoff sich nicht verbinden (1).

E. Brücke (2) hat sich davon überzeugt, daß auch die neutralen Ammoniaksalze starker Säuren (weins. Natron-Ammoniak, oxals. und salpeters. Ammoniak, Chlorammonium und selbst eine mit Ammoniak neutralisirte

Ammoniak-  
salze.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1863, 17. — Wenn auch hiernach eine Verbindung von 2 Vol. Ammoniak und 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas, von der Dichte 1,26 (wie Deville und Troost angeben) unter den obwaltenden Verhältnissen sich nicht bildet, so könnte doch immerhin eine Vereinigung beider Gase ohne Volumveränderung stattgefunden haben, wie dies Bineau (Ann. chim. phys. [2] LXVIII, 418) für die Verbindung NH<sub>4</sub>S angegeben hat. Die Frage, ob eine derartige Verbindung unersetzt in Dampfform bestehen kann, ist wie bei den anderen Ammoniumverbindungen, dem PCl<sub>5</sub> und analogen Körpern bekanntlich noch nicht definitiv entschieden. A. Str. — (2) Wien. acad. Ber. LVII (zweite Abth.), 20; J. pr. Chem. CIV, 478; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 97.



saure Lösung von Chlorcalcium) in ihren Lösungen an der Luft Ammoniak verlieren und saure Reaction annehmen (1). Vgl. bei Thierchemie.

Neutrales  
kohlens.  
Ammoniak.

Das bis jetzt nicht in festem Zustande bekannte neutrale kohlens. Ammoniak bleibt nach E. Divers (2) als mehlig, halbkrySTALLINISCHE Masse zurück, wenn das anderthalb-kohlens. Salz mit wässriger Ammoniakflüssigkeit behandelt wird. Krystallisirt erhält man es, indem man das anderthalb-kohlens. Salz in einem geschlossenen Gefäß einige Tage mit Ammoniakflüssigkeit digerirt, dann unter Abkühlung Ammoniakgas einleitet, nach erfolgter Auflösung noch anderthalb-kohlens. Salz zusetzt und dasselbe durch gelindes Erwärmen löst. Aus der klaren Lösung scheidet sich beim Erkalten das neutrale Salz als durchsichtige Krystallisation von dem Aussehen des Kieselfluorkaliums ab, welche durch Schütteln vereinigt und von der Mutterlauge durch Pressen getrennt, eine weiche Masse von Seideglanz bildet. Die Zusammensetzung des krystallisirten Salzes entspricht der Formel  $G(NH_4)_2O_3 + H_2O$ . Es ist sehr leicht in Wasser und in ungefähr 70 Vol. Weingeist löslich. Es schmilzt bei gelindem Erhitzen im geschlossenen Rohr unter Bildung eines halbkrySTALLINISCHEN Sublimates und erstarrt beim Erkalten zu Prismen. An der Luft verändert es sich rasch, verliert seinen Glanz und geht unter Verlust von Ammoniak zuerst in eine feuchte Masse über, die später zu einem weissen Pulver des sauren Salzes zerfällt. Auch in verschlossenen Gefäßen wird es allmähig feucht.

Einwirkung  
des Ammo-  
niaks auf  
Phosphor.

Nach Blondlot (3) geht gewöhnlicher Phosphor durch längere Berührung mit überschüssigem wässrigem Ammoniak in verschlossenen Gefäßen nach anfänglicher

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 118; f. 1863, 174. — (2) Phil. Mag. [4] XXXVI, 125; J. pr. Chem. CV, 478; Chem. Centr. 1869, 167; N. Repert. Pharm. XVIII, 179; Bull. soc. chim. [2] XI, 409. — (3) Compt. rend. LVII, 1250; J. pharm. [4] IX, 9; Bull. soc. chim. XI. 850; Zeitschr. Chem. 1869, 814; Chem. Centr. 1869, 581.

**Bildung von Phosphorwasserstoff in eine schwarze zerreibliche Substanz über, welche, nachdem ihr etwa noch beigemengter gewöhnlicher Phosphor durch Digestion mit Schwefelkohlenstoff und schwacher Kalilauge entzogen worden ist, sich an der Luft selbst in gelinder Wärme nicht entzündet. Das Pulver nimmt bei Luftzutritt, indem es etwas Ammoniak ausgiebt, eine gelbe Farbe und zugleich einen schwefelwasserstoffähnlichen Geruch an, wird aber durch Ammoniak wieder geschwärzt. Auf 200° erhitzt färbt es sich unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff roth oder, in einer Atmosphäre von Kohlensäure, rothgelb. Die Zusammensetzung dieser Substanz, welche der vor 70 Jahren von Pelletier und Anderen beobachteten (1) ähnlich oder mit ihr identisch ist, wurde nicht ermittelt.**

Einwirkung  
des Ammo-  
niaks auf  
Phosphor.

J. H. Gladstone (2) hat Seine Untersuchungen über die Amide der Pyrophosphorsäure fortgesetzt. Pyrophosphaminsäure,  $P_2NH_5O_6$ , entsteht, ausser in der früher (3) angegebenen Weise, auch bei der Zersetzung der Tetraphosphamide (siehe S. 189); sie scheint sich ferner nach folgenden Methoden erhalten zu lassen. Sättigt man Pyrophosphorsäure mit Ammoniak und fügt Barythydrat unter Vermeidung eines Ueberschusses hinzu, so wird ein weißer Niederschlag von dem Verhalten des pyrophosphamins. Baryts gefällt (der sich beim Erhitzen schwärzt, unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung eines Sublimats); mit überschüssigem Baryt wird nur pyrophosphors. Salz erhalten. Der Erfolg ist analog, wenn statt des Barythydrats essigs. Blei oder Eisenchlorid angewendet wird. Ein Salz von der Zusammensetzung des pyrophosphamins. Eisenoxyds bildet sich ferner 1) wenn das unlösliche pyrophosphors. Eisenoxyd (4) bei Gegenwart

Pyrophos-  
phamin-  
säuren.

(1) L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., I, 850. — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 64; L. R. Soc. Proc. XV, 510; im Ausz. J. pr. Chem. CIV, 347; Zeitschr. Chem. 1868, 378; Chem. Centr. 1868, 276; Bull. soc. chim. [2] XII, 88. — (3) Jahresber. f. 1864, 151. — (4) Jahresber. f. 1867, 147.

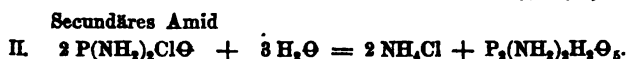
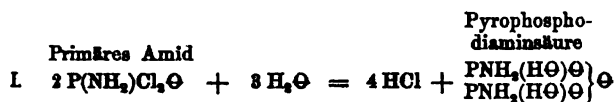
Pyrophosphamin-  
säuren.

von viel Salmiak gefällt wird; 2) wenn pyrophosphors. Eisenoxyd in Ammoniak gelöst und durch Schwefelsäure gefällt und 3) wenn das lösliche pyrophosphors. Eisenoxyd aus der schwefels. Lösung durch Ammoniak gefällt wird. Die so erhaltene Verbindung weicht aber von dem gewöhnlichen Salze dadurch ab, daß sie in pyrophosphors. Natron und in Eisenchlorid, in geringem Grade auch in Wasser löslich ist und durch kalte verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird. Sie ist daher entweder als eine lösliche Modification des pyrophosphamins. Eisenoxyds,  $P_2(NH_2)Fe_2O_6 + H_2O$ , oder vielleicht nur als pyrophosphors. Eisenoxyd-Ammoniakdoppelsalz,  $P_2(NH_4)Fe_2O_7$  (1), zu betrachten. Durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure wird sie nicht in das gewöhnliche Salz verwandelt. Kupfersalze geben ein ähnliches Resultat. — Die Pyrophosphodiaminsäure wird am besten durch den weißen flockigen Niederschlag characterisirt, welchen Eisenchlorid aus der stark sauren erhitzten Lösung fällt; zur sicheren Unterscheidung von pyrophosphors. Eisenoxyd ist aber das Verhalten dieses Niederschlages beim Erhitzen zu prüfen. Pyrophosphors. Eisenoxyd schmilzt ohne Schwärzung, das pyrophosphodiamins. Salz schmilzt nicht, schwärzt sich, entwickelt Ammoniak und bildet ein Sublimat. — Pyrophosphotriaminsäure,  $P_2N_3H_7O_4$  (2), wird am reichlichsten nach folgendem Verfahren erhalten. Man sättigt Phosphoroxychlorid ohne abzukühlen mit Ammoniakgas, erhitzt das Product auf  $220^\circ$  und kocht es zuletzt kurze Zeit mit Wasser, wodurch alles Unlösliche in die Triaminsäure übergeht. — Bezüglich der Bildungsweise dieser Aminsäuren aus Phosphoroxychlorid nimmt Gladstone an, daß sich das letztere in der Kälte mit 2 Mol. Ammoniak zu dem Amide  $P(NH_2)_3ClO$ , beim Erhitzen mit 4 Mol. zu dem Amide  $P(NH_2)_3ClO$  umsetzt. Die Bildung der Diaminsäure aus diesen Amidem erfolgt

(1)  $Fe_2 = 56$ . — (2) Jahresber. f. 1866, 147.

in zwei Phasen, welche sich in je einer Gleichung zusammenfassen lassen.

Pyrophosphaminsäuren.



Aus der Diaminsäure entstehen durch Einwirkung von Metallchloriden die pyrophosphamins. Salze nach der Gleichung :



Die Triaminsäure bildet sich aus einem Amidochlorid von unbekannter Zusammensetzung.

In einer zweiten Abhandlung beschreibt Gladstone (1) einige andere, durch die Einwirkung des Wassers auf die Amide des Phosphoroxychlorids entstehende Verbindungen, welche Er als Abkömmlinge einer Tetraphosphorsäure und folglich als Tetraphosphamide betrachtet. Sättigt man Phosphoroxychlorid bei niederer oder mäßig hoher Temperatur mit Ammoniak, so löst sich die gebildete weisse Masse bis auf wenig Pyrophosphotriaminsäure in Wasser. Alkohol fällt aus dieser Lösung entweder eine klebrige Flüssigkeit, oder einen festen leichten Niederschlag, bisweilen auch einen klebrigen Körper, der ein Gemenge der beiden anderen zu sein scheint. Die flüssige Verbindung entspricht, nachdem sie durch Waschen mit Alkohol oder durch wiederholtes Füllen mittelst Alkohol aus der wässerigen Lösung gereinigt und im Vacuum getrocknet worden, der Formel  $\text{P}_4\text{N}_5\text{H}_{17}\Theta_{11}$ . Sie ist sehr hygroscopisch, erträgt eine Temperatur von  $100^\circ$  ohne

Tetraphosphamide.

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 261; Chem. Centr. 1868, 849; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 602; J. pr. Chem. CV, 290; Bull. soc. chim. [2] XII, 38.

Tetraphosphamido.

Zersetzung, entwickelt mit kalter Kalilauge Ammoniak und zerfällt durch kochende Salzsäure unter Bildung von gewöhnlicher Phosphorsäure und Salmiak. Mit Ammoniak bildet sie eine wenig in Wasser und nicht in Alkohol lösliche flüssige Verbindung, aus welcher durch verdünnte Säuren die ursprüngliche Substanz abgeschieden wird. In wässriger Lösung erzeugt sie mit vielen Metallsalzen feste Niederschläge, scheint aber gleichzeitig verändert zu werden, da keine dieser Verbindungen mehr als 3 Atome Stickstoff auf 4 Atome Phosphor enthält und bei der Zersetzung derselben durch Säuren auch feste Tetramide und Pyrophosphaminsäuren entstehen. Gladstone betrachtet sie nach ihrem Verhalten zu Kalilauge als das Terammoniumsalz der *Tetraphosphodiaminsäure*,  $P_4(NH_2)_2(NH_4)_3H\Theta_{11}$ . — *Tetraphosphotetraminsäure*,  $P_4(NH_2)_4H_2\Theta_9$ . Man erhält diese feste Säure, entweder indem man die flüssige Verbindung mit einem Metallsalz fällt und den Niederschlag durch eine Säure zersetzt, oder zweckmäßiger, indem man den oben erwähnten klebrigen Körper in Wasser löst, mit einem grossen Ueberschuss einer Mineralsäure versetzt, mit Alkohol fällt und diese Behandlung so oft wiederholt, bis der Niederschlag in Wasser schwerlöslich und nach dem Trocknen zerreiblich wird. Sie entsteht ferner aus der flüssigen Säure, wenn diese mehrere Stunden mit Wasser gekocht oder mit Alkalien oder starken Säuren behandelt wird. Gewöhnlich ist ihre Bildung von der der Pyrophosphodiamin- oder -triaminsäure u. a. begleitet. Sie verbindet sich mit Basen und wird aus diesen Verbindungen durch Säuren scheinbar unverändert wieder abgeschieden. Sie scheint zwei Ammoniaksalze zu bilden, von welchen das durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällte von der Formel  $P_4(NH_2)_4H(NH_4)\Theta_9$  alles Ammoniak im Vacuum abgiebt. Gladstone untersuchte ferner zwei Silbersalze,  $P_4N_4H_4Ag_3\Theta_9$  und  $P_4N_4H_3Ag_3\Theta_9$ . — *Tetraphosphopentazotsäure*. Sättigt man das Phosphoroxychlorid rasch mit Ammoniak, so erhitzt sich die Masse stark und

hinterläßt bei der Behandlung mit Wasser einen Körper, Tetraphosphamid. der nicht Pyrophosphotriaminsäure ist. Reiner erhält man denselben, indem man das mit Ammoniak gesättigte Product über 200°, aber nicht bis zur Verflüchtigungstemperatur des Salmiaks erhitzt und mit Wasser aussieht. Die zurückbleibende unlösliche Tetraphosphopentazotsäure hat die Formel  $P_4N_5H_9O_7$ . Sie wird durch Wasser ziemlich leicht und in der Siedehitze schnell unter Bildung von Pyrophosphaminsäuren zersetzt; eine ähnliche Umwandlung erfährt sie allmähig auch im trockenen Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur. Ihre Salze sind unlöslich oder fast unlöslich. Gladstone untersuchte das Ammoniak-salz,  $P_4N_5H_9(NH_4)O_7$ , das Kalisalz,  $P_4N_5H_9KO_7$ , und die Silber-, Kupfer- und Bleisalze, die aber nicht von constanter Zusammensetzung erhalten wurden. Er betrachtet durch diese Resultate die Existenz von Verbindungen, die den Pyrophosphaminsäuren ähnlich sind und 4 Atome Phosphor enthalten, als erwiesen, wiewohl wegen der Schwierigkeit, welche die amorphe Beschaffenheit der Säuren und ihrer Salze und der Mangel aller scharfen Charactere der Reindarstellung derselben entgegenstellt, ihre Formeln nicht als ganz sicher zu betrachten sind. Wir verweisen daher auch bezüglich der für ihre Bildung und Metamorphosen gegebenen Entwicklungen auf die Abhandlung.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphorsulfo- Sulfortriphosphamid. chlorid, über welche bereits Angaben von Schiff (1), Baudrimont (2) und Gladstone (3) vorliegen, ist von Chevrier (4) aufs Neue untersucht worden. Nach Seiner Beobachtung nimmt das Phosphorsulfochlorid, wenn die Einwirkung des Ammoniaks durch öfteres Durcharbeiten und gelindes Erwärmen der erstarrenden Masse befördert

(1) Jahresber. f. 1857, 99. — (2) Ann. chim. phys. [4] II, 85. —  
 (3) Jahresber. f. 1865, 159. — (4) Compt. rend. LXVI, 748; Zeitschr.  
 Chem. 1868, 538; Chem. Centr. 1868, 557.

Sulfotriphosphamid.

wird, 6 Molecule desselben (60 pC. seines Gewichts) auf. Wird das Product mit Wasser rasch ausgelaugt, so geht Chlorammonium in Lösung, während *Sulfotriphosphamid*,  $N_3PS_3H_6$ , als fester gelber amorpher Körper zurückbleibt. Dasselbe hat bei  $13^\circ$  das specif. Gew. 1,7, verändert sich beim Erhitzen erst gegen  $200^\circ$  unter Entwicklung von Schwefelammonium, löst sich in Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff nur sehr wenig und nicht in Wasser, von welchem es aber, besonders leicht in der Wärme, zersetzt wird; hierbei bildet sich sulfophosphors. Ammoniak. Mit Kalilauge erhitzt giebt es Ammoniak aus, durch rauchende Salpetersäure wird es mit Heftigkeit oxydirt. Seine Bildung entspricht der Gleichung  $PSCl_3 + 6NH_3 = 3NH_4Cl + N_3PSH_6$ . Gießt man Phosphorsulfochlorid in kleinen Antheilen in überschüssige Ammoniakflüssigkeit, so entsteht unter bedeutender Erhitzung Chlorammonium und sulfophosphors. Ammoniak, welches letztere sich aber bei dem Verdampfen sowohl im Vacuum als in der Wärme zersetzt.

Metalle.  
Oxydation  
einiger Me-  
talle im  
Kreise des  
galvanischen  
Stroms.

F. Wöhler (1) hat einige Beobachtungen über die Oxydirbarkeit der Metalle durch den nascirenden, electrolytisch abgeschiedenen Sauerstoff mitgetheilt. Leitet man den von mehreren Bunsen'schen Elementen erzeugten Strom durch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, indem man als positiven Pol eine Silberplatte anwendet, so überzieht sich diese mit einer schwarzen amorphen Kruste von Silbersuperoxyd (in Ammoniak unter heftiger Entwicklung von Stickgas löslich), welche später eine schwache Sauerstoffentwicklung giebt, während sich gleichzeitig in der Flüssigkeit ein lösliches Silbersalz bildet. Ozon tritt bei dieser Electrolyse auch dann nicht auf, wenn die Stromstärke genügt, um dasselbe bei Anwendung eines positiven Platinpols zu bilden. Ersetzt man die verdünnte

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 263, 375; Zeitschr. Chem. 1868, 385; Chem. Centr. 1868, 889; Bull. soc. chim. [2] X, 352.

Schwefelsäure durch eine Lösung von salpeters. Kali, so entsteht kein Superoxyd, sondern die ganze Flüssigkeit erfüllt sich mit hellbraunem Silberoxyd. In einer Lösung von zweifach-chroms. Kali überzieht sich das Silber mit einem rötlich-schwarzen krystallinischen Beschlag von chroms. Silberoxyd, ohne Superoxyd, in einer Lösung von Ferrocyankalium mit weißem amorphem Ferrocyan Silber. — Auf metallischem *Blei* bildet sich in angesäuertem Wasser unter gleichen Bedingungen sogleich braunes Superoxyd, auf *Thallium* schwarzes Trioxyd. *Palladium* läuft als positiver Pol in schwefelsäurehaltigem Wasser oder in einer Lösung von zweifach-chroms. Kali bunt an und überzieht sich innerhalb einiger Stunden mit einer schwarzen Schichte, die in Salzsäure unter Entwicklung von Chlor, in Oxalsäure unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Oxydulsalz löslich ist und demnach das Oxyd  $PdO_2$  zu sein scheint; gleichzeitig scheidet sich am negativen Pol wenig amorphes Palladium ab. *Osmium* bildet in der Form von undichtem Metall Osmiumsäure, die sich bei Anwendung von verdünnter Natronlauge (statt der Säure) mit gelber Farbe löst; am negativen Pol schlägt sich eine dünne Lage von Metall nieder. *Ruthenium* zeigt ein ähnliches Verhalten. Natürliches *Osmium-Iridium* wird, wenn es unter Natronlauge durch einen Platindraht mit dem positiven Pol verbunden ist, sogleich und zwar bei Anwendung des aus Blättchen bestehenden Minerals so rasch zersetzt, daß man in kurzer Zeit eine orangegelbe Lösung von osmiums. und ruthens. Natron erhält, während sich der negative Pol durch reducirtes Metall schwärzt. Das rückständige abgewaschene Osmium-Iridium giebt mit Königswasser eine grüne Lösung, welche sich beim Erhitzen rothgelb färbt und aus welcher Chlorammonium alsdann schwarzes Iridiumdoppelsalz fällt.

Oxydation  
einiger Me-  
talle im  
Kreise des  
galvanischen  
Stroms.



Kalium.  
Kohlens. Kali.

A. Vogel (1) macht auf den Phosphorsäuregehalt des kohlens. Kali's, der daraus auch in andere Kalipräparate übergeht, aufmerksam. Gereinigtes kohlens. Kali aus Pottasche ergab Ihm 0,2 pC., kohlens. Kali aus gereinigtem Weinstein 0,12 bis 0,15 pC. Phosphorsäure.

Kieselfluor-  
kalium.

F. Stolba (2) hat weitere Mittheilung über Kieselfluorkalium (3) gemacht. Das frisch gefällte Salz ist nicht amorph, sondern erscheint unter dem Mikroskop, besonders nach Zusatz von etwas Weingeist, aus kleinen Würfelchen bestehend. Der kalt gefällte gallertige Niederschlag hält nach dem Abtropfen auf dem Filter etwa 65 pC., der heiß gefällte 46 pC. Wasser zurück. Das Salz ist in den Lösungen neutraler Kalisalze in geringerer Menge als in Wasser und um so weniger löslich, je concentrirter sie sind; von den Lösungen anderer Salze und von verdünnten Säuren wird es dagegen leichter als von Wasser aufgenommen.

Ein Theil Kieselfluorkalium erfordert von den Lösungen der nachstehenden Salze die beigetzten Mengen :

Lösung von KO, SO <sub>2</sub>			Lösung von KNO <sub>3</sub>		
enthaltend 9,92 pC.	bei 17°	24066 Th.	enthalt. 18,4 pC.	bei 15°	125000 Th.
6 "	18°	17858 "	8,7 "	15°	43478
5 "	17°	19530 "	8,8 "	100°	1735
1 "	17°	10721 "	4,3 "	15°	35714
			1,0 "	15°	10203
Lösung von KCl			Lösung von NH <sub>4</sub> Cl		
enthaltend 25 pC.	bei 17°	40070 Th.	enthalt. 26,3 pC.	bei 17°	358 Th.
18,4 "	17°	38352 "	15 "	15°	306
13,4 "	14°	41254 "	10 "	15°	339
6,7 "	12°	24032 "	5 "	15°	486
0,65 "	17°	1200 "			
0,45 "	18°	1095 "			

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868; N. Repert. Pharm. XVIII, 52; Zeitsch. Chem. 1868, 730. — (2) J. pr. Chem. CIII, 396; Zeitschr. Chem. 1868, 575; Chem. Centr. 1868, 536; Zeitsch. anal. Chem. VIII, 69; Bull. soc. chim. [2] X, 361. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 129; f. 1863, 209; f. 1866, 195.

1 Thl. Kieselfluorkalium erfordert ferner zur Lösung : Kieselfluor-  
kalium.

Salzsäure von	26,5	14,1	9,6	2,7	1,8 pC.
bei 14°	337	340	327	376	409 Th.

Salzsäure von	25,7	13,6	9,2	2,4 pC.
bei 15°	307	303	313	319 Th.

Stolba stellte weiter fest, 1) daß Kieselfluorkalium sich mit überschüssigem Chlorammonium beim Erhitzen zu Chlorkalium und Kieselfluorammonium umsetzt; 2) daß es beim Kochen mit Wasser und Magnesia oder kohls. Kalk in analoger Weise wie durch Alkalien zersetzt wird, das Fluorkalium aber theilweise zugleich in Kali oder kohls. Kali übergeht; und 3) daß aus einer Mischung, wie sie bei der Zersetzung von Kieselfluorkalium mit Alkalien entsteht, durch Zusatz einer entsprechenden Menge von Säure Kieselfluorkalium regenerirt wird, das durch Alkohol und essig. Kali zum größten Theil ausgeschieden werden kann.

C. Rammelsberg (1) berichtete, nach Untersuchungen von P. Groth, über die Krystallform und das optische Verhalten des halb-überjods. Kali's ( $K_4J_2O_9 + 9 H_2O$ ). Ueberjods.  
Kali.

C. Preis (2) hat das Kieselfluorcäsium untersucht. Das specifische Gewicht desselben beträgt bei 17°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, 3,3756 (3). Das Salz löst sich bei 17° in 166 Th. Wasser, reichlicher in heißem und krystallisirt aus der heiß gesättigten wässrigen Lösung beim Erkalten in glänzenden Octaëdern mit Andeutung der Würfelflächen, aus verdünnteren Lösungen durch freiwillige Verdunstung in Würfeln mit abgestumpften Ecken. Durch Alkohol, in welchem es ganz unlöslich ist, wird es aus der wässrigen Lösung als sehr fein kry- Cäsium.  
Kieselfluor-  
cäsium.

(1) Pogg. Ann. CXXXIV, 536. — (2) J. pr. Chem. CIII, 410; Zeitschr. Chem. 1868, 576; Chem. Centr. 1868, 537; Bull. chim. [2] X, 361. — (3) Bezüglich der specif. Gewichte der anderen alkalischen Kieselfluormetalle vgl. Jahresber. f. 1866, 195; f. 1867, 186.

stallinisches Pulver gefällt. In seinem chemischen Verhalten ist es den anderen alkalischen Kieselfluormetallen sehr ähnlich.

Natrium.  
Borax.

G. Tschermak (1) hat die optischen Eigenschaften des krystallisirten Borax untersucht.

Lithium.  
Kohlens.  
Lithion.

Zur Darstellung des kohlens. Lithions in größerem Maßstabe digerirt M. Mierzinski (2) fein gepulverten Lepidolith (25 Pfd.) 24 Stunden mit englischer Schwefelsäure (30 Pfd.) und erhitzt die Mischung dann im Tiegel oder Calcinirofen zum Schmelzen, bis die überschüssige Schwefelsäure ausgetrieben ist. Der Rückstand wird mit heißem Wasser ausgelaugt (wobei pulverige Kieselsäure zurückbleibt), durch Ammoniak von Thonerde, Eisenoxyd und Spuren von Mangan und durch Chlorbaryum von Schwefelsäure befreit, zur Trockne verdampft und die pulverige Salzmasse mit starkem Weingeist erschöpft. Nach dem Abdestilliren des Weingeistes wird aus der syrupdicken Lösung das Lithion durch kohlens. Ammoniak gefällt und mit Weingeist gewaschen.

Baryum.  
Barytanalyse.

Zur Darstellung des überchlors. Baryts (und hieraus der übrigen überchlors. Salze) fand P. Groth (3) das folgende Verfahren zweckmäßig. Man kocht fein gepulvertes (durch Schmelzen von chlors. Kali erhaltenes) überchlors. Kali etwa 15 Minuten mit Kieselflußsäure, filtrirt, wäscht den Niederschlag sorgfältig mit Wasser aus, neutralisirt die Flüssigkeit mit kohlens. Baryt, verdampft die Lösung, welche noch kleine Mengen von Kieselfluorkalium, Kieselfluorbaryum, Kieselsäure und Chlorbaryum (von einer geringen Zersetzung der Ueberchlorsäure in der Siedehitze stammend) enthält, zur Trockne und zieht den überchlors. Baryt mit Alkohol aus. Spurweise in den Auszug übergehendes Chlorbaryum kann durch vorsichtigen Zusatz von überchlors. Silber entfernt werden.

(1) Wien. acad. Ber. LVII (zweite Abth.), 641. — (2) Aus Zeitschrift des allgemeinen österr. Apothekervereins 1868, Nro. 3 in N. Repert. Pharm. XVII, 379. — (3) Pogg. Ann. CXXXIII, 226.

Reinen kohlens. Kalk (für volumetrische Bestimmungen) bereitet Gräger (1) durch Digestion von Kalkhydrat mit Wasser und einer zur vollständigen Auflösung unzureichenden Menge von salpeters. Ammoniak, und Fälen der erhaltenen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure unter Zusatz von Ammoniak. Die Mutterlauge des krystallinischen Niederschlags dient nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure wieder zu derselben Anwendung.

Calcium.  
Kohlens.  
Kalk.

L. Dusart und E. Pelouze (2) haben die von Warington (3) gemachte Beobachtung, daß die Lösung des Tricalciumphosphats in kohlensäurehaltigem Wasser durch Verdunsten einen krystallinischen Niederschlag von Dicalciumphosphat liefert, bestätigt. Nach Denselben ist dieser Niederschlag jedoch mit kohlens. Kalk gemengt. Reiner erhält man die Verbindung, indem man eine (10 pC. Salz enthaltende) Lösung von saurem phosphors. Kalk vorsichtig mit gefälltem kohlens. Kalk sättigt und den Niederschlag, der fast alle Phosphorsäure enthält, zuerst mit einer Lösung des sauren Salzes und dann mit Wasser abwascht. Das körnige Salz hat die Formel  $\text{PCa}_2\text{HO}_8 + 5 \text{HO}$  (4). 1000 Th. Wasser lösen von demselben 0,28 Th.; 1000 Th. mit Kohlensäure gesättigten Wassers 0,66 Th.

Phosphors.  
Kalk.

A. Forster (5) hat Seine Erfahrungen über die Darstellung derjenigen künstlichen Leuchtsteine mitgetheilt, welche Schwefelbaryum, -strontium oder -calcium als wesentlichen Bestandtheil enthalten. Die Darstellung derselben gelingt nach Ihm am besten, wenn man kleine (nicht über 5 Grm. betragende) Mengen der erforderlichen Mischung im Platintiegel (der davon nicht erheblich angegriffen wird) glüht, und zwar zuerst etwa 15 Minuten über einer gewöhnlichen Gaslampe, und hierauf unmittelbar, ohne den Tiegel

Leuchtsteine.

(1) N. Jahrb. Pharm. XXIX, 158; Zeitschr. anal. Chem. VII, 467. — (2) Compt. rend. LXVI, 1327; Instit. 1868, 234; Zeitschr. Chem. 1868, 543. — (3) Jahresber. f. 1866, 167. — (4) Vgl. auch Jahresber. f. 1865, 908; f. 1866, 168. — (5) Pogg. Ann. CXXXIII, 94, 228.

**Leuchtsteine.** abkühlen zu lassen, 5 Minuten über einem Gebläsefeuer. Porcellantiegel eignen sich wegen der Schwierigkeit, die erforderliche hohe Temperatur in denselben hervorzubringen, weniger. Die geglühten Massen sind noch warm in trockene Glasröhren einzuschmelzen und etwa 10 Secunden dem directen Sonnenlicht auszusetzen. Auch das Magnesiumlicht, die Flamme einer Mischung von Schwefelkohlenstoffdampf und Stickoxyd, sowie das electriche Kohlenlicht erregen kräftige Fluorescenz, das Drummond'sche Kalklicht hat dagegen nur geringe Wirkung. Die Präparate sind im Dunkeln aufzubewahren. Sie erlöschen nach kurzer Zeit und verlieren nach längerer (1 bis 2 Jahren) auch die Fähigkeit, durch Erhitzen leuchtend zu werden, erhalten aber durch wiederholte Insolation mit der Lichtentwicklung auch diese Eigenschaft wieder. Forster erhielt die Leuchtsteine 1) durch Glühen der unterschweflgs. Salze ( $4 [\text{RO}, \text{S}_2\text{O}_3] = \text{RS} + 4 \text{S} + 3 [\text{RO}, \text{SO}_3]$ ); 2) durch Glühen der schweflgs. Salze ( $4 [\text{RO}, \text{SO}_3] = \text{RS} + 3 [\text{RO}, \text{SO}_3]$ ); 3) durch Reduction der schwefels. Salze mittelst Wasserstoff oder Kohle; 4) durch Glühen des Oxydes oder auch des kohlens. oder oxals. Salzes mit Schwefel. Die Beschaffenheit der angewendeten Präparate ist auf die der Producte von großem Einfluß; Forster giebt hierüber das Folgende an. *Strontian-Leuchtsteine.* 1) Unterschweflgs. Strontian, durch Fällung von Chlorstrontium mit unterschweflgs. Natron unter Zusatz von Alkohol dargestellt, giebt ein geschmolzenes Präparat, aus salpeters. Strontian bereitet, eine gefrittete Masse, welche beide mit schönem gelbgrünem Lichte fluoresciren. Gegenwart von unterschweflgs. Natron schadet nicht. 2) Schweflgs. Strontian, dargestellt durch Fällung von 31,7 Grm. Chlorstrontium mit 60,8 Grm. krystallisirtem schweflgs. Natron in 500 CC. Flüssigkeit oder mit saurem schweflgs. Natron unter Zusatz von Alkohol, und rasches Trocknen des feinen Niederschlages liefert eine gefrittete Masse mit hellgelbem, ins Bläuliche oder Grünliche spielendem Licht. 3) Schwefels.

Strontian (aus einer Lösung von 50 Grm. Chlorstrontium in 750 CC. Wasser durch 15,5 Grm. engl. Schwefelsäure in 250 CC. Wasser gefällt) giebt mit reinem Wasserstoff reducirt ein gefrittetes Product von schöner hellgelber, grünlichgelber, grüner, blauer, violetter oder auch rosenfarbener Fluorescenz, mit Holzkohle geglüht aber nur eine Masse mit schwach gelblichgrünem Lichtschein. Worauf im ersteren Falle das Auftreten verschiedener Farben, von welchen mehrere zuweilen gleichzeitig sichtbar sind, beruht, ließ sich nicht ermitteln. Gepulverter Cölestin ist wegen seiner großen Dichte, der aus salpeters. Strontian mittelst Schwefelsäure und Alkohol gefällte Niederschlag wegen seiner Lockerheit zu demselben Zweck nicht brauchbar.

4) Kohlens. Strontian und Schwefel. Gepulverter Strontianit und das gefällte reine kohlens. Salz eignen sich nicht zur Darstellung des Leuchtsteins. Eine Masse von schöner smaragdgrüner bis blauer Fluorescenz wird erhalten, wenn man eine Mischung von 1 Th. käuflichem kohlens. Strontian mit 0,75 Th. gefälligem (oder gepulvertem Stangen-) Schwefel zuerst 5 Minuten gelinde erhitzt, dann 25 Minuten über der einfachen Gaslampe und zuletzt 5 Minuten über dem Gebläse glüht. Mit sehr unreinem kohlens. Strontian erhielt Forster das schönste Präparat (worin die Verunreinigungen bestanden, ist nicht angegeben). Strontianhydrat mit 0,8 Th. Schwefel und oxals. Strontian mit dem gleichen Gewicht Schwefel geben ähnliche Producte wie das kohlens. Salz.

*Barytleuchtsteine.* 1) Aus unterschweflgs. Baryt. Man versetzt eine Lösung von 24,4 Grm. krystallisirtem Chlorbaryum in 200 CC. Wasser mit 24,8 Grm. unterschweflgs. Natron in 100 CC. Wasser und fällt, nachdem der größere Theil des unterschweflgs. Baryts auskrystallisirt ist, die Lösung mit Alkohol. Das Salz, besonders das mit Alkohol gefällte, erfordert längeres Glühen als der unterschweflgs. Strontian und giebt nur ein schwach gelb oder grünlich leuchtendes Präparat. 2) Schweflgs. Baryt (aus Chlorbaryum durch schweflgs. Natron gefällt, gewaschen und rasch getrocknet)

**Leuchtsteine.** giebt bei mäßigem Glühen ohne Anwendung des Gebläsefeuers einen Phosphor mit hellgelber Fluorescenz. 3) Schwefels. Baryt. Aus dem gefällten reinen Salz wird durch längeres Glühen mit  $\frac{1}{5}$  Holzkohle (30 Minuten über der einfachen Gaslampe, 10 Minuten über dem Gebläse) ein intensiv orangegelb leuchtender Phosphor erhalten, ein nur schwach leuchtendes Product dagegen bei der Reduction durch Wasserstoff; gefällter grobkörniger, gelblich gefärbter schwefels. Baryt gab mit Wasserstoff ein stärker leuchtendes Präparat (worauf dies beruhte, wurde nicht ermittelt). 4) Aetzbaryt und kohlens. Baryt gaben mit Schwefel geglüht nur schwach gelblich leuchtende Massen. **Kalkleuchtsteine.** Kalksalze eignen sich am wenigsten zur Darstellung von Leuchtsteinen. Unterschweifigs. Kalk giebt durch Glühen eine geschmolzene, mit schwachem orangerothem Licht leuchtende Masse; ein Gehalt an Magnesia verringert die Lichtentwicklung. Auch schwweifigs. Kalk giebt nach dem Glühen für sich, gefällter schwefelsaurer Kalk durch Glühen im Wasserstoffstrom oder mit Kohle, Aetzkalk und kohlens. Kalk durch Glühen mit Schwefel nur Leuchtsteine mit sehr schwachem, theils dunkel- bis grünlich-blauem, theils gelblichem Licht. Stückchen von Marienglas, die in Kohlenpulver eingebettet heftig geglüht werden, zeigen nur ein schwaches bläuliches Leuchten. Bringt man dieselben noch heiß in eine davon nur zum vierten Theil erfüllte Glasröhre, schmilzt diese zu, erhitzt alsdann, nachdem das Präparat belichtet worden, den leeren Theil der Röhre und läßt nun die Stücke in den erhitzten Theil fallen, so strahlen dieselben während einiger Zeit ein intensives dunkelblaues Licht aus. Wenn dasselbe verschwunden ist, so läßt es sich durch Erhitzen erst wieder hervorrufen, nachdem die Substanz dem Licht abermals ausgesetzt worden ist.

**Cerium.**  
**Atomgewicht.**

Das Atomgewicht des Ceriums ist aufs Neue von C. Wolf (1), und zwar wie von früheren Beobachtern,

(1) Wolf's Resultate sind nach Dessen Tod aus Seinen Aufzeichnungen durch F. A. Genth zusammengestellt und veröffentlicht, Sill.

aus der Zusammensetzung des schwefels. Salzes bestimmt <sup>Cerium.  
Atomgewicht.</sup> worden. Zur Darstellung des letzteren wurde feingepulvert, mit concentrirter Schwefelsäure zum Teig angerührter Cerit bis zum Dunkelrothglühen erhitzt, die aschgraue Masse feingepulvert in eiskaltes, mit Eisstücken versetztes Wasser eingetragen, mit demselben ausgelaugt, die Lösung verdünnt, durch Schwefelwasserstoff gefällt, nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs durch Chlorgas oxydirt und die stark mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit dann in der Siedehitze mit Oxalsäure gefällt. Die mit kochendem Wasser ausgewaschenen oxals. Salze wurden durch Glühen zersetzt, das zimmtbraune Oxyd in Salpetersäure gelöst und die verdampfte Lösung noch warm in eine kochende Mischung von Salpetersäure (2 CC.) und Wasser (1 Liter) eingegossen. Der gelbe Niederschlag wurde von der amethystfarbenen Lösung getrennt und durch Decantiren zuerst mit verdünnter Schwefelsäure (1 CC. Säure im Liter enthaltend) und hierauf mit kochendem Wasser ausgewaschen. Aus diesem basischen Salz wurde das schwefels. Oxydsalz in bekannter Weise dargestellt, durch fünfmaliges Umkrystallisiren gereinigt und durch fractionirte Krystallisation in fünf Antheile geschieden. Die Analyse dreier derselben, deren Wassergehalt der Formel  $3[\text{CeO}, \text{SO}_3] + 5\text{HO}$  entsprach, ergab für das wasserfreie Salz 57,494 bis 57,574 pC. CeO und 42,506 bis 42,426 pC.  $\text{SO}_3$ , entsprechend dem Atomgewicht  $\text{Ce} = 46,187$  (Minimum 46,104; Maximum 46,281). Da aber diese Krystalle die Spectrallinie D des Didyms selbst nach 20maligem Umkrystallisiren noch deutlich zeigten, so versuchte Wolf die Reindarstellung noch in folgender Weise. Das rohe basische Salz wurde in der Wärme in wenig Salpetersäure gelöst, die tiefrothe Lösung in kochendes Wasser gegossen und



Cerium.  
Atomgewicht.

mit dem abgeschiedenen Niederschlag dasselbe Verfahren mehrere Male wiederholt. Mit jeder Fällung wurde das basische Salz heller und der Oxydulgehalt des daraus dargestellten schwefels. Oxydulsalzes geringer. Die folgende Zusammensetzung wurde für diese entwässerten schwefels. Salze gefunden : a) nach zweimaliger Fällung, noch Spuren von Didym enthaltend; b) nach dreimaliger und c) nach viermaliger Fällung, beide vollkommen didymfrei :

	a	b	c
CeO	57,838	57,310	57,294
SO <sub>3</sub>	42,662	42,690	42,706
Entsprechend dem Atomgewicht des Cers	45,760	45,699	45,664.

Das bei der vierten Fällung erhaltene basische Salz war rein weiß und ergab nach der Verwandlung in oxals. Salz ein weißes Oxyduloxyd.

Die bis jetzt vorliegenden Bestimmungen hatten für das Atomgewicht des Ceriums die folgenden Werthe ergeben :

Beringer	46,138	Bunsen	46,058
Hermann	46,000	Rammelsberg	46,072.
Marignac	46,000		

Wolf vermuthet, daß die erheblich niedrigere von Ihm gefundene Zahl auf der Elimination eines fremden, nicht dem Didym angehörenden Oxyds beruht. Er betrachtet daher den Werth 45,664 als das Atomgewicht des reinsten bis jetzt (in Verbindung) dargestellten Ceriums.

Lanthan.  
Atomgewicht.

H. Zschiesche (1) hat das Atomgewicht des Lanthans (2), ebenfalls durch die Analyse des schwefels. Lanthanoxyds, bestimmt. Das aus schwedischem Cerit dargestellte und nach einem noch nicht beschriebenen Verfahren gereinigte Salz, dessen kalt gesättigte Lösung selbst

(1) J. pr. Chem. CIV, 174; im Auss. Zeitschr. Chem. 1868, 666; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 110; Bull. soc. chim. [2] X, 356; N. Arch. phys. nat. XXXII, 817. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 265; f. 1853, 341; f. 1858, 185; f. 1861, 192.

in 17 Centim. langer Schicht keine Absorptionslinie zeigte, <sup>Lanthan-  
Atomgewicht.</sup> war in zarten weissen Nadeln krystallisirt, verlor sein Krystallwasser bei 230° und ertrug gelinde Glühhitze ohne Zersetzung. Zur Bestimmung der Schwefelsäure ging Zschiesche von der Beobachtung aus, dafs dieselbe bei längerem (mindestens halbstündigem) Erhitzen des Salzes zum Weifsglühen vollständig ausgetrieben wird (1). Sechs Analysen ergaben die folgende procentische Zusammensetzung :

	LaO	SO <sub>3</sub>	HO
Minimum	43,909	33,050	22,56
Maximum	44,310	33,470	22,73
Mittel	44,125	33,253	22,588.

Hieraus leitet sich (H=1 gesetzt) für das Lanthanoxyd, LaO, das Atomgewicht 53,09, für das Lanthan das Atomgewicht La = 45,09 ab. — Das nach dem Glühen zurückbleibende Oxyd war von Lachsfarbe, löste sich leicht und unter heftiger Erwärmung in Salpetersäure und gab in der verdünnten salpeters. Lösung mit Oxalsäure eine pulverige Fällung. An der Luft ging es durch Aufnahme von Kohlensäure in weisses kohlens. Lanthanoxyd über.

G. Klatzo (2) hat die folgenden Salze und Doppel- <sup>Beryllium.  
Beryllerde  
und Salze  
derselben.</sup> salze der Beryllerde beschrieben. *Neutrale kohlen. Beryllerde*,  $\text{BeGO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ , wird durch anhaltendes Einleiten von Kohlensäure in das in Wasser suspendirte basisch kohlen. Salz und Verdampfen der filtrirten Lösung in einer Kohlensäureatmosphäre über Schwefelsäure in leicht veränderlichen Kryställchen von nicht bestimmbarer Form erhalten. Es löst sich in etwa 278 Th. Wasser. *Kohlens.*

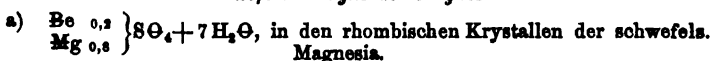
(1) Nach G. Werther's Beobachtung, die Zschiesche mittheilt, wird auch das schwefels. Erbinoxyd und etwas schwieriger das schwefels. Didymoxyd in der Weifsglühhitze vollständig zersetzt. — (2) In S. Magister-Dissertation: Ueber die Constitution der Beryllerde. Dorpat 1863. Im Ausz. J. pr. Chem. CVI, 227; Zeitschr. Chem. 1869, 129; Bull. soc. chim. [2] XII, 131; N. Arch. phys. nat. XXXIV, 354.

Beryllerde  
und Salze  
derselben.

*Beryllerde-Natron*,  $\text{Be}_{1/2}(\text{Na}_2)_h \left\{ \text{EO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O} \right. (1)$ , bildet sich

bei der Digestion der frisch gefällten kohlens. Beryllerde mit einer concentrirten Lösung von kohlens. Natron und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in grossen rhombischen Tafeln. Schwefels. Doppelsalze von Beryllerde mit Sesquioxiden (Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Manganoxyd) scheinen sich nicht erhalten zu lassen. Aus der neutralen Lösung der Mischungen krystallisirten zuerst büschelförmig vereinigte Prismen von basisch schwefels. Beryllerde, später gut ausgebildete Quadratoctaëder des neutralen Salzes mit vier Mol. Wasser (2), aus stark sauren Lösungen monoklinometrische Prismen eines an Wasser reicheren Salzes,  $\text{BeSO}_4, \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}_2\text{O}$ , welches  $\frac{6}{7}$  seines Wassergehaltes bei  $150^\circ$ , das letzte Mol. aber ebenfalls erst in höherer Temperatur abgibt; die Krystalle trüben sich von der Mutterlauge getrennt in kurzer Zeit. *Schwefels. Beryllerde-Kali*,  $\text{BeSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ , schiefst aus einer Lösung der beiden Salze nur bei dem Verdunsten in sehr niedriger,  $-3^\circ$  nicht übersteigender Temperatur in Krystallen von Wetzsteinform an; bei höheren Temperaturen werden Gemenge erhalten (3). — Mit den Sulfaten der Magnesiareihe krystallisirt die schwefels. Beryllerde in allen Verhältnissen, und zwar in Formen, die durch den vorwiegenden basischen Bestandtheil bestimmt werden. Klatzo erhielt durch Auflösen gleicher Molecule der einzelnen Salze in reinem oder angesäuertem Wasser und Verdunsten die folgenden gemischten Sulfate.

*Schwefels. Beryllerde - Magnesia :*



(1) Nach der Analyse eines Anschusses, welche ergab  $\text{BeO}$  1,08 pC.;  $\text{Na}_2\text{O}$  20 pC.;  $\text{EO}_3$  16,57 pC.;  $\text{H}_2\text{O}$  62,35 pC. — (2) L. Gmelin's Handb. d. Chemie, vierte Aufl., II, 284; ferner Jahresber. f. 1854, 338; f. 1855, 359. — (3) Vgl. L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., II, 273.

- b)  $\left. \begin{matrix} \text{Be } 0,225 \\ \text{Mg } 0,175 \end{matrix} \right\} 8\Theta_4 + 4\text{H}_2\Theta$ , in der quadratischen Form der schwefels. Beryllerde.

Beryllerde  
und Salze  
derselben.

*Schwefels. Beryllerde - Eisenoxydul :*

- a)  $\left. \begin{matrix} \text{Be } 0,55 \\ \text{Fe } 0,44 \end{matrix} \right\} 8\Theta_4 + 7\text{H}_2\Theta$ , in hellblauen monoklinometrischen Krystallen.  
b)  $\left. \begin{matrix} \text{Be } 0,74 \\ \text{Fe } 0,26 \end{matrix} \right\} 8\Theta_4 + 7\text{H}_2\Theta$ , in fast farblosen monoklinometrischen Krystallen.

*Schwefels. Beryllerde - Manganoxydul :*

- a)  $\left. \begin{matrix} \text{Be } 0,25 \\ \text{Mn } 0,75 \end{matrix} \right\} 8\Theta_4 + 5\text{H}_2\Theta$ , in rosenrothen, rasch zerfallenden triklinischen Prismen.  
b)  $\left. \begin{matrix} \text{Be } 0,78 \\ \text{Mn } 0,22 \end{matrix} \right\} 8\Theta_4 + 4\text{H}_2\Theta$ , in fast farblosen Quadratoctaëdern.

*Schwefels. Beryllerde - Zinkoxyd :*

- $\left. \begin{matrix} \text{Be } 0,4 \\ \text{Zn } 0,6 \end{matrix} \right\} 8\Theta_4 + 7\text{H}_2\Theta$ , wenig beständige monoklinometrische Prismen.

*Schwefels. Beryllerde - Nickeloxxydul :*

- a)  $\left. \begin{matrix} \text{Be } 0,16 \\ \text{Ni } 0,84 \end{matrix} \right\} 8\Theta_4 + 7\text{H}_2\Theta$ , rasch zerfallende rhombische Prismen.  
b)  $\left. \begin{matrix} \text{Be } 0,14 \\ \text{Ni } 0,86 \end{matrix} \right\} 8\Theta_4 + 6\text{H}_2\Theta$ , monoklinometrische, ebenfalls zerfallende Krystalle.  
c)  $\left. \begin{matrix} \text{Be } 0,7 \\ \text{Ni } 0,3 \end{matrix} \right\} 8\Theta_4 + 4\text{H}_2\Theta$ , quadratische Krystalle (aus neutraler Lösung erhalten).

*Schwefels. Beryllerde - Kupferoxyd :*

- a)  $\left. \begin{matrix} \text{Be } 0,1 \\ \text{Cu } 0,9 \end{matrix} \right\} 8\Theta_4 + 5\text{H}_2\Theta$ , triklinische Krystalle.  
b)  $\left. \begin{matrix} \text{Be } 0,8 \\ \text{Cu } 0,2 \end{matrix} \right\} 8\Theta_4 + 4\text{H}_2\Theta$ , quadratische Krystalle.

Die Darstellung des von Awdejew (1) und von Gibbs (2) beschriebenen Fluorberyllium-Fluorkaliums gelang Klatzo nicht. Verdampft man eine, überschüssige Säure enthaltende Lösung von Beryllerde und kohlen. Kali in Flusssäure bei einer 65° nicht übersteigenden Temperatur, so bleibt eine weiße krystallinische, aus zwei verschiedenen Salzen bestehende Masse zurück, welche zum Verjagen des überschüssigen Fluorwasserstoffs auf 100° erhitzt, zu einem Pulver zerfällt, das sich in Wasser klar löst und dessen Lösung bei niedriger Temperatur über Schwe-

(1) L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., II, 288. — (2) Jahresber. f. 1864, 684.

Beryllerde  
und Salze  
derselben.

felsäure verdunstet, zuerst quadratische Krystalle, später rhombische, tafelförmig ausgebildete Prismen ( $\infty P. 0P. \infty \bar{P} \infty$ ;  $\infty P : \infty P = 122^\circ 20'$ ) liefert. Diese letzteren werden durch Wasser zerlegt und scheinen ein basisches Salz zu sein; die quadratischen sind von schwankender Zusammensetzung (die zuerst ausgeschiedenen sind reicher an Kali, die zuletzt gebildeten reicher an Beryllerde) und daher wohl nur ein mechanisches Gemenge. Aehnliche Erscheinungen wurden auch mit der Lösung des Fluornatriums und Fluorberylliums beobachtet. — Klatzo hat diese Untersuchung in der Absicht unternommen, weitere Anhaltspunkte für die endgültige Feststellung der Constitution der Beryllerde (1) zu gewinnen. Er schließt sich auf Grund der vorstehenden Thatfachen der Ansicht an, daß sie als Monoxyd zu betrachten und der Magnesiagruppe einzureihen ist. — Das schwefels. Salz mit 4 Mol. Wasser ergab im Mittel von zwei Analysen 45,02 pC. Schwefelsäure und 14,20 pC. Beryllerde; das Salz mit 7 Mol. Wasser im Mittel von drei Analysen 33,17 pC. Schwefelsäure und 10,47 pC. Beryllerde, woraus sich für die Beryllerde  $BeO$  das Atomgewicht 25,227 ableitet, in genauer Uebereinstimmung mit den von Awdejew ( $BeO = 12,647$ ) und von Weeren ( $BeO = 12,61$ ) gefundenen Zahlen (2). — Klatzo hat in Seiner Abhandlung auch eine Zusammenstellung aller früheren Untersuchungen über Beryllerde gegeben.

Silicium.  
Constitution  
der Silicium-  
verbindun-  
gen.

A. Geuther (3) findet in den Resultaten, welche Friedel, Crafts und Ladenburg bei Ihren Untersuchungen über Siliciumverbindungen (4) erhielten, kein Argument zur Entscheidung der Frage, ob dem Silicium

(1) Vgl. hierüber Jahresber. f. 1854, 386; f. 1855, 360; f. 1858, 115; f. 1859, 140. — (2) Jahresber. f. 1854, 388. — (3) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. IV, 313; Chem. Centr. 1868, 625. — (4) Jahresber. f. 1863, 479; f. 1865, 464, 466; f. 1866, 488; f. 1867, 200, 553, ferner S. 209 ff. dieses Berichtes.

das Atomgewicht 14 (oder ein Multiplum), oder das Atomgewicht 21 beizulegen ist und eben so wenig scheint Ihm durch dieselben bewiesen, daß in den Siliciumverbindungen Kohlenstoff und Silicium sich gegenseitig vertreten können. Er zeigt, wie mit Ausnahme des Silicons alle die für diese Frage in Betracht kommenden Siliciumverbindungen mit gleicher Einfachheit der Formeln von einem Siliciumwasserstoff  $n \cdot \text{SiH}_4$  ( $\text{Si} = 14$ ), oder  $n \cdot \text{SiH}_3$  ( $\text{Si} = 21$ ) abgeleitet werden können (wenn von der Dampfdichte als Mittel zur Bestimmung der Moleculargröße abgesehen wird). Man hat beispielsweise :

	$\text{Si} = 14$	$\text{Si} = 21$
Siliciumwasserstoff	$\text{Si}_4\text{H}_8$	$\text{Si}_4\text{H}_{12}$
„ chlortür	$\text{Si}_4\text{Cl}_8$	$\text{Si}_4\text{Cl}_{12}$
„ oxychlortür	$\text{Si}_4\text{O}_2\text{Cl}_6$	$\text{Si}_4\text{O}_2\text{Cl}_6$
„ chloroform	$\text{Si}_4\text{H}_2\text{Cl}_6$	$\text{Si}_4\text{H}_2\text{Cl}_6$
Trichlorhydrin des Kieselsäureäthers	$\text{Si}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Cl}_6$	$\text{Si}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Cl}_6$
Essigs. Silicononyl (1)	$\text{Si}_4\left\{\begin{smallmatrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2) \end{smallmatrix}\right\}_2$	$\text{Si}_4\left\{\begin{smallmatrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2) \end{smallmatrix}\right\}_2$

Geuther hält das Atomgewicht  $\text{Si} = 21$  immer noch für das wahrscheinlichere. Das Normalkieselsäurehydrat würde dann  $\text{Si}_4\text{O}_{12}$ , 12 HO und die Kieselsäure zwölfbasisch sein. Das Silicon mit der Formel  $\text{Si}_4\text{H}_2\text{O}_4$  leitet Er von einem Siliciumwasserstoff  $\text{Si}_4\text{H}_6$  ab (2). Bezüglich der weiteren Ausführung Seiner Ansichten verweisen wir auf die Abhandlung.

G. C. Wittstein (3) hat die Beobachtung gemacht, Kieselzucker.

(1) Jahresber. f. 1865, 467. — (2) Welcher bei der Einwirkung von Salzsäure auf Siliciummagnesium gebildet wird, Jahresber. f. 1865, 189, 191. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VII, 433; Zeitschr. Chem. 1869, 307. — In Bezug auf Kieselsäure ist hier noch eine Beobachtung von W. Chandler Roberts anzuführen, welcher fand (Chem. Soc. J. [2] VI, 374; Chem. News XVII, 175, 195), daß bei dem Verdampfen einer Lösung von colloïdaler Kieselsäure an der Luft der gallertige Rückstand sich mit Dendriten, ähnlich denen des Moos-Achats, bedeckte, welche

**Kiesel säure.** daß Kiesel säurehydrat im Moment der Abscheidung (bei der Auflösung von Roheisen, Stabeisen und Stahl) reichlicher von Königswasser (3 Thl. Salzsäure vom specif. Gew. 1,13 und 1 Thl. Salpetersäure vom specif. Gew. 1,33) als von Salzsäure (spec. Gew. 1,13) gelöst wird. Ein constantes Verhältniß der Löslichkeit in beiden Säuren wurde jedoch bei der Untersuchung verschiedener Eisensorten nicht wahrgenommen.

**Löslichkeit  
von Silicaten.**

A. Vogel (1) macht darauf aufmerksam, daß bei Versuchen über die Angreifbarkeit des Glases und der Silicate überhaupt durch Wasser der Zustand der Vertheilung von größtem Einfluß ist. Als dasselbe Natronglas I in der Form von grobem Pulver, II als feines Pulver (durch ein Sieb mit 4356 Oeffnungen auf den Quadratzoll geschlagen) und III als feinstes Pulver (durch  $\frac{1}{4}$  stündiges Zerreiben von II im Achatmörser erhalten) eine Stunde mit Wasser gekocht wurde, verhielten sich die in Lösung gegangenen Mengen von I, II und III wie 1 : 4 : 28. Kaliglas zeigte, bei geringerer Löslichkeit, ein ähnliches Verhalten. — Vogel bestätigt ferner, daß auch die Zusammensetzung des Glases von Einfluß ist. Von zwei Sorten weißen Glases, von der Zusammensetzung :

	I	II
SiO <sub>2</sub>	72,1 pC.	77,8 pC.
NaO	12,4	16,8
CaO	15,5	6,4

betrug der beim Kochen mit Wasser zersetzte Antheil für I 10 pC., für II 32 pC. Vogel knüpft hieran Betrachtungen über die Löslichkeit der Kiesel säure selbst und deren Uebergang aus dem Boden in den Pflanzenkörper.

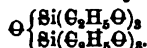
nach der mikroskopischen Untersuchung fruchttragende Pilzformen zu sein schienen. Der im Vacuum erhaltene, dem Opal von Zimapan ähnliche, aber 24 pC. Wasser enthaltende Verdampfungsrückstand derselben Lösung blieb von diesen Dendriten frei. — (1) Aus Sitzungsberichten der bayrischen Academie der Wissenschaften 1867, I in N. Repert. Pharm. XVII, 12; Institt. 1868, 63.

*Siliciumoxychlorid* bildet sich nach C. Friedel und A. Ladenburg (1), wenn man den Dampf des Chlorsiliciums durch eine leere oder mit Feldspathstücken gefüllte, bis nahe zum Schmelzpunkt des Feldspathes erhitzte Porcellanröhre leitet. Wiederholt man mit dem leichter flüchtigen Antheil des verdichteten Productes dieselbe Behandlung einige Male, so erhält man schliesslich eine erhebliche Menge eines über 70° flüchtigen Gemenges, das durch fractionirte Destillation in Siliciumchlorid und die zwischen 136 und 139° übergelende neue Verbindung zerlegt wird. Das Siliciumoxychlorid ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft raucht und ebenso wie Siliciumchlorid Wasser mit Heftigkeit unter Bildung von Kieselsäure und Salzsäure zersetzt. Seine Zusammensetzung entspricht nach dem Ergebniss der Analyse der Formel  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ , mit welcher auch die (= 10,05 gefundene) Dampfdichte (berechnet 9,86) und das Verhalten gegen absoluten Alkohol und Zinkäthyl übereinstimmt. Mit dem ersteren bildet das Siliciumoxychlorid Disiliciumhexäthyläther (2), der durch fractionirte Destillation aus dem Product mit dem Siedepunkt 235 bis 237° erhalten wird und sich von dem Oxychlorid durch Substitution des Chlors mittelst Oxyäthyls ableitet.

Siliciumoxychlorid



Disiliciumhexäthyläther



Wird 1 Mol. des Oxychlorids mit 3 Mol. Zinkäthyl 16 bis 18 Stunden im verschlossenen Rohr auf etwa 180° erhitzt, so bildet sich Triäthylsiliciumoxyd (3),  $\text{Si}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{O}$ . — Bei der angegebenen Darstellungsweise des Siliciumoxychlorids stammt der Sauerstoff vom Feldspath, wie die

(1) Compt. rend. LXVI, 589; Bull. soc. chim. [2] IX, 358; Phil. Mag. [4] XXXV, 451; Sill. Am. J. [2] XLV, 125; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 855; Zeitschr. Chem. 1868, 328; Chem. Centr. 1868, 565. —

(2) Jahresber. f. 1866, 489. — (3) Jahresber. f. 1865, 466.



Silicium-  
oxychlorid.

Corrosion der Feldspathstücke und der Porcellanröhre, sowie das Vorhandensein erstarrter Tröpfchen alkalischer Chlormetalle beweisen, und zwar scheint derselbe durch directen Austausch von dem Chlorsilicium aufgenommen zu werden, da Gegenwart von Salzsäure die Reaction nicht befördert. — Das Siliciumoxychlorid bildet sich auch, neben Phosphoroxchlorid, beim Ueberleiten von Chlorsilicium über Phosphorsäureanhydrid in hoher Temperatur, nicht aber beim Ueberleiten über gelinde erhitztes Bleioxyd, welches unter Erglühen in kiesels. Bleioxyd und Chlorblei übergeht. — Friedel und Ladenburg heben schliesslich die Analogie der Constitution des Siliciumoxychlorids mit der des Perchlormethyläthers hervor, wie sie sich in den folgenden Formeln ausspricht :

Perchlormethyläther



Siliciumoxychlorid



und bezeichnen das Oxychlorid demnach als Perchlorsiliciummethyläther oder als Trichlorsiliciumoxyd.

Silicium-  
jodid,  
Silicium-  
jodoform.

C. Friedel (1) hat ferner das Siliciumjodid und das Siliciumjodoform dargestellt. Das erstere bildet sich, wenn Joddampf in einem Strom von trockener Kohlensäure durch eine lange, zum gröfseren Theil mit Silicium gefüllte und zum Rothglühen erhitzte Porcellanröhre geleitet wird, in deren kälterem Theil das Jodid als weisse krystallinische Masse sublimirt. Bei Ueberschufs von Jod mischt sich dem Product freies Jod bei, das sich durch Auflösen in Schwefelkohlenstoff (welcher das Siliciumjodid leicht aufnimmt) und Schütteln der Lösung mit metallischem Quecksilber beseitigen läfst. Das *Siliciumjodid*,  $\text{SiJ}_4$ , krystallisirt bei der Sublimation oder durch Abkühlen oder Verdunsten seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff in durchsichtigen farblosen

(1) Compt. rend. LXVII, 98; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 96; J. pr. Chem. CVII, 245; Zeitschr. Chem. 1868, 584; Sill. Am. J. [2] XLVI, 398; Chem. News XVIII, 75.

regulären Octaëdern, die keine Einwirkung auf polarisirtes Licht zeigen; kleinere Mengen krystallisiren in dendritischen Formen. Es schmilzt bei 120°,5 mit gelblicher Farbe und erstarrt zu einer seideglänzenden, durch etwas ausgeschiedenes Jod gewöhnlich rothgefärbten Masse; es siedet gegen 290° und destillirt unverändert im Kohlensäurestrom. Die (bei 360° bestimmte) Dichte des Dampfes wurde = 19,12 gefunden (die berechnete Dichte beträgt 18,56). Der erhitze Dampf verbrennt bei Luftzutritt mit rother Flamme und unter reichlicher Entwicklung von Jod. Mit Wasser setzt sich das Siliciumjodid zu Kieselsäure und Jodwasserstoff um; mit absolutem Alkohol zu Kieselsäure, Jodäthyl und Jodwasserstoff, nach der Gleichung:



*Siliciumjodoform*,  $\text{SiHJ}_3$ , bildet sich in äußerst geringer Menge bei der von Wöhler und Buff (1) beschriebenen Einwirkung des Jodwasserstoffs auf Silicium, etwas reichlicher, wenn man mit Wasserstoff gemischten Jodwasserstoff anwendet. Es verdichtet sich neben dem festen Jodid in Tröpfchen und kann durch Destillation, wiewohl nicht ohne Schwierigkeit, von diesem getrennt werden. Es bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom specif. Gew. 3,362 bei 0° und 3,314 bei 20°; es siedet gegen 220°. Durch Wasser wird es in analoger Weise wie das Siliciumchloroform (2) zersetzt. — Der von Wöhler und Buff beschriebene Siliciumjodür-Jodwasserstoff ( $\text{Si}_2\text{J}_3 + 2 \text{HJ}$ ;  $\text{Si} = 21$ ) ist nach Friedel ein Gemenge von Siliciumjodid mit sehr wenig (nicht 8 pC. der Mischung betragendem) Siliciumjodoform und freiem Jod. Die rothe Lösung dieser Substanz in Schwefelkohlenstoff wird durch Schütteln mit metallischem Quecksilber entfärbt und hinterläßt nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs

Silicium-  
jodid,  
Silicium-  
jodoform.

(1) Jahresber. f. 1857, 169. — (2) Jahresber. f. 1867, 200.

eine gelbliche Flüssigkeit, die zu einer krystallinischen Masse erstarrt und bei  $285^{\circ}$  destillirt. Sie löst sich in Kalilauge unter Entwicklung von Wasserstoff auf, dessen Menge (0,036 pC.) aber unerheblich und weit geringer ist als die Formel  $\text{Si}_2\text{J}_3 + 2 \text{HJ}$  verlangt (0,60 pC.); der Siliciumgehalt stimmt mit dem des Jodsiliciums überein.

Tantal.  
Tantal-Alu-  
minium-  
legirung.

Marignac (1) hat im Anschluß an Seine Versuche über die Reduction des Niobs (S. 213) auch das Tantalfluorkalium einer ähnlichen Behandlung unterworfen. Schmilzt man dasselbe mit Aluminium in der S. 215 angegebenen Weise zusammen, so wird ein Regulus erhalten, der nach der Behandlung mit Salzsäure eine Legirung von Tantal und Aluminium als krystallinisches Pulver zurückerläßt. Sie ist der Nioblegrirung ähnlich, hat das specif. Gew. 7,02, wird von kochender concentrirter Salzsäure nur wenig, von Salpetersäure, Königswasser und verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen, durch Flußsäure aber schon in der Kälte, durch concentrirte Schwefelsäure in der Siedehitze und auch durch schmelzendes saures schwefels. Kali gelöst. Ihre Zusammensetzung (Ta 70,5 pC.; Al 27,3 pC.) entspricht der Formel  $\text{TaAl}_3$ .

Kalium-  
tantalfluorid.

Hermann (2) findet, daß das Kaliumtantalfluorid, wahrscheinlich nach der Darstellungsweise, eine schwankende Zusammensetzung hat. Die von Marignac und Berzelius untersuchte Verbindung entspricht nach Hermann der Formel  $3 \text{KFl}$ ,  $4 \text{TaFl}_2$  (Ta = 68,8), während sich aus Seinen eigenen, mit denen von Rose übereinstimmenden Analysen die Formel  $4 \text{KFl}$ ,  $5 \text{TaFl}_2 + 3 \text{HO}$  berechnet.

Niobium  
(Nimnium).  
Niobhydrat.

H. Rose (3) hatte durch Reduction von Fluordoppelsalzen des Niobs mittelst Natrium einen Körper erhalten, welchen Er als metallisches Niob betrachtete und der bei der Verwandlung in Niobsäure (Unterniobsäure von Rose)

(1) In der S. 213 angeführten Abhandlung. — (2) J. pr. Chem. CIII, 421. — (3) Jahresber. f. 1858, 151.

20,6 bis 22,16 pC. Sauerstoff aufnahm. Nach der Constitution, welche Marignac (1) den Niobverbindungen beilegt, mußte die Gewichtszunahme bei der Oxydation des Metalls 42,5 pC. betragen. Da nun die von Rose zur Reduction benutzte Verbindung sauerstoffhaltig (Nioboxyfluorkalium) war und der von Ihm erhaltene reducirte Körper daher wahrscheinlich nicht aus Metall, sondern aus Nioboxydul bestand (welches zur Oxydation 21,82 pC. Sauerstoff erfordert), so hat Marignac (2), um für Seine Ansicht einen directen Beweis zu erhalten, diesen Gegenstand wieder aufgenommen und die Reduction des Kaliumniobfluorids mittelst Natrium, Magnesium und Aluminium versucht. Eine zusammengeschmolzene Mischung gleicher Theile von Kaliumniobfluorid (dargestellt durch Auflösen des Kaliumnioboxyfluorids in Flusssäure und Verdampfen zur Trockne) und saurem Fluorkalium wurde gepulvert mit  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichts Natrium in Stückchen in einen eisernen Tiegel gebracht, mit einer Schicht Chlornatrium bedeckt, zum Glühen erhitzt und nach der erfolgten schwachen Verpuffung bis zum Verschwinden der Natriumflamme darin unterhalten. (Irdene oder Kohlentiegel sind zur Reduction weniger geeignet, da die ersteren eine harte kieselige Schlacke geben, von den letzteren aber sich Partikeln lösen, die sich von dem Schmelzproduct nicht mehr trennen lassen. Ohne den Zusatz von saurem Fluorkalium findet Projection der schmelzenden Masse statt.) Man zerkleinert die erkaltete Schmelze, in welcher das Reductionsproduct als feines schwarzes Pulver vertheilt ist, laugt sie mit kaltem oder besser heißem Wasser aus (in letzterem Falle erfolgt schwache Entwicklung von Wasserstoff) und

(1) Jahresber. f. 1865, 198. — (2) Compt. rend. LXVI, 180; Instit. 1868, 42; ausführlicher N. Arch. phys. nat. XXXI, 89; Bull. soc. chim. [2] IX, 465; im Auszug Sill. Am. J. [2] XLV, 393; J. pr. Chem. CIV, 426; Zeitschr. Chem. 1868, 177. Vgl. auch Bemerkungen von H. Sainte-Claire Deville über denselben Gegenstand Compt. rend. LXVI, 183; Zeitschr. Chem. 1868, 178.

**Niobhydrat.** erhitzt die Mischung, wenn das ausgeschiedene schwarze Pulver sich nur noch schwierig absetzt, unter Zusatz von Flußsäure, um die stets in erheblicher Menge beigemengte Niobsäure (oder ein unlösliches saures niobs. Salz) aufzulösen, filtrirt das Ganze, sobald eine erhebliche Wasserstoffentwicklung eintritt und wäscht mit Wasser aus. Durch mehrmalige Wiederholung derselben Behandlung erhält man, nicht ohne großen Verlust, ein reineres Product. Dasselbe ist jedoch nicht metallisches Niob, sondern ein mit mehr oder weniger Niobsäure gemengtes Niobhydrat von der wahrscheinlichen Formel  $NbH$ , welches in seinen Eigenschaften nahe mit der von Rose beschriebenen Substanz übereinstimmt. Bei hoher Temperatur dargestellt hat es eine grauschwarze; bei niedriger bereitet eine tief-schwarze Farbe. Seine Dichte beträgt 6,0 bis 6,6. Es wird von verdünnten Säuren mit Ausnahme der Flußsäure selbst in der Siedehitze nicht angegriffen, von kochender concentrirter Schwefelsäure, von kochender Kalilauge, von concentrirter kalter und verdünnter heißer Flußsäure (von dieser unter brauner Färbung und unter Entwicklung von Wasserstoff) gelöst. Auch schmelzendes saures schwefels. Kali wirkt darauf ein. Es verliert seinen (ungefähr 1 pC. betragenden) Wasserstoffgehalt nicht in der Rothglühhitze und wie es scheint auch nicht oder nur schwierig in der Weißglühhitze (die Dichte stieg hierbei auf 7,37). Bei Luftzutritt erhitzt geht es weit unter der Glühhitze, zuweilen schon bei 100° unter einer Gewichtszunahme, die bei Marignac's Versuchen in Folge eines Niobsäuregehaltes der angewandten Präparate zwischen 35 und 38 pC. schwankte, und unter Bildung von Wasser in Niobsäure über. Die Bildung dieses Hydrats scheint durch einen Natriumgehalt des reducirten Niobs bei der Behandlung mit Wasser veranlaßt zu werden. — Reductionsversuche mittelst Magnesium und Aluminium gaben gleichfalls kein metallisches Niob. Eine Mischung von 1 Grm. Kaliumniobfluorid mit 0,5 Grm. Magnesium explodirte in der Rothglühhitze mit der größten Heftigkeit.

Aluminium reducirt das Kaliumniobfluorid mit ziemlicher Niob-Alumi-  
niumlegirung. Leichtigkeit unter Bildung einer Niob-Aluminiumlegirung. Glüht man 1 Thl. des Salzes mit  $1\frac{1}{2}$  Thl. Aluminiumfeile in einem mit Kohle ausgefütterten irdenen Tiegel bei Eisenschmelzhitze, so bleibt, indem die Schlacke in die Kohle dringt, ein regulinisches Gemenge von Aluminium mit der Legirung zurück, welchem das freie Aluminium durch kalte Salzsäure entzogen werden kann. Die Legirung ist pulverig-krystallinisch, von starkem Metallglanz, grauer Farbe und dem specif. Gew. 4,45 bis 4,52. Zerrieben bildet sie ein schwarzgraues Pulver, das in einer Flamme mit lebhaftem Funkensprühen verbrennt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $NbAl_3$  (gefunden wurden 53 bis 56 pC. Nb; 44 bis 47 pC. Al), mit einem geringen, vom Aluminium stammenden Siliciumgehalt. Salzsäure greift sie in der Siedehitze unter Entwicklung von Wasserstoff langsam an, färbt sich braun, dann blau und giebt zuletzt einen bläulichen, an der Luft weiß werdenden Niederschlag. Verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure wirken nicht darauf ein. Kochende concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Siedehitze langsam, Flußsäure dagegen selbst in verdünntem Zustande leicht und unter brauner Färbung. Die Gewichtszunahme des in der Legirung enthaltenen Niobiums bei der Oxydation beträgt 42,5 pC. — Durd Zink wird das Niobfluorkalium nicht, durch Eisen nur unvollständig reducirt; ein Gemenge von Zink und Natrium reducirt ein pulveriges Metall, das aber in der Schlacke vertheilt bleibt. Der electriche Strom ist auf das unter Zusatz von Fluorkalium geschmolzene Salz ohne Wirkung. — Wiewohl die Isolirung des reinen Niobs (und des Tantals S. 212) nach dem Vorstehenden nicht gelang, sieht Marignac in den erhaltenen Resultaten doch den Beweis dafür, daß diese Elemente mit dem Silicium die größte Analogie haben und mit diesem, dem Titan und Zirkon eine Gruppe bilden, obgleich sie durch ihre Fünfwerthigkeit von den drei anderen (vierwerthigen)

Elementen abweichen. Die Werthigkeit betrachtet Marignac bei einer natürlichen Classification der Elemente überhaupt nur dann als entscheidend, wenn mit derselben die Analogie der physikalischen und chemischen Eigenschaften verbunden ist.

Säuren des  
Niobiums und  
Ilmeniums.

R. Hermann (1), welcher in Bezug auf die metallischen Säuren der Tantalite und Columbite Seine Ansicht (2) aufrecht erhält und Marignac's Niobsäure als ein Gemenge von niobiger mit viel ilmeniger Säure betrachtet, machte abermals einige Angaben über die Darstellung der ilmenigen und der niobigen Säure aus Columbiten, über die Reactionen dieser Säuren, über das Atomgewicht des Niobiums (aus den Bestimmungen von Marignac und Rose nach Hermann's Ansicht berechnet) und über die specif. Gewichte der Säuren des Ilmeniums. Hermann nimmt jetzt die folgenden sauren Oxydationsstufen der Columbitmetalle an :

Ilmenige Säure	Ilmenige Ilmensäure	Ilmensäure
$\text{Il}_2\text{O}_5$	$\text{IlO}_3$	$\text{IlO}_2$
Spec. Gew. 4,35	3,95	3,91.
Niobige Säure	Niobige Niobsäure	Niobsäure
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{NbO}_3$	$\text{NbO}_2$
Tantalige Säure	Tantalsäure	
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	$\text{TaO}_3$	

Zur Unterscheidung der Säuren des Niobiums und Ilmeniums empfiehlt Derselbe die genaue Einhaltung des folgenden Verfahrens. Man schmilzt 4 Gran der zu untersuchenden Säure mit etwas Kalihydrat, löst das Salz in Wasser und fällt das Hydrat durch Uebersättigen mit Salzsäure und hierauf mit Ammoniak. Den abfiltrirten noch nassen Niederschlag mischt man mit 240 Gran Salzsäure von 1,19 spec. Gew., setzt 10 Gran Zinnfolie zu, erhitzt zum Sieden bis der größte Theil des Zinns gelöst ist,

(1) J. pr. Chem. CIII, 181, 185, 144. — (2) Jahresber. f. 1865, 209; f. 1866, 206.

verdünnt mit 1 Unze Wasser und filtrirt. Mit reiner niobiger Säure erhält man so eine dunkelblaue Lösung, die an der Luft hellblau und zuletzt farblos wird. Die reinen Säuren des Ilmeniums geben bei gleicher Behandlung rein braune Lösungen, welche sich an der Luft zwar aufhellen, aber erst nach längerer Zeit entfärben. Bei Gemengen von niobiger und ilmeniger Säure nimmt die blaue Lösung an der Luft zuerst eine grüne und zuletzt eine braune Färbung an. Weitere unterscheidende Charaktere sind, für niobige Säure: das spezifische Gewicht = 4,857 und die rein blaue Färbung, welche die gesättigte Phosphorsalzperle bei gutem Blasen in der inneren Löthrohrflamme annimmt; für ilmenige Säure: das specif. Gewicht = 4,35 und die braune Färbung der gesättigten Phosphorsalzperle in der inneren Flamme. Gemenge von viel niobiger mit wenig ilmeniger Säure geben in der inneren Flamme eine Perle, welche heiß blau, nach dem Erkalten aber braun erscheint; Gemenge von viel ilmeniger mit wenig niobiger Säure verhalten sich wie die reine ilmenige.

Bezüglich der Reindarstellung der niobigen und ilmenigen Säure giebt Hermann das Folgende an. Es enthalten die Columbite von Bodenmais (I), Haddam (II), Grönland (III) in 100 Th.:

	I.	II.	III
Niobige Säure	85,49	41,17	88,27
Ilmenige Säure	16,38	25,74	89,73.

Die beiden ersteren eignen sich daher vorzugsweise zur Darstellung von niobiger Säure, der dritte zu der der ilmenigen. Man stellt aus dem Columbit zuerst (durch Schmelzen mit saurem schwefels. Kali und Behandeln der Schmelze mit warmem Wasser) die ASulfate der metallischen Säuren dar, verwandelt dieselben in die Säurehydrate, löst diese noch feucht in starker heißer Salzsäure (auf 20 Gran Metallsäuren 4 Unzen Salzsäure vom spec. Gew. 1,20), verdünnt mit kochendem Wasser (13 Unzen) und setzt schwefels. Kali (1 Unze) zu. Der sogleich und



Säuren des  
Niobiums und  
Ilmeniums

nach dem Erkalten gebildete Niederschlag besteht vorwiegend aus den B Sulfaten der niobigen und der Tantal säure, während die ilmenige Säure zum größten Theil gelöst bleibt. Zur weiteren Reinigung löst man den Niederschlag nochmals in Salzsäure und Wasser, fällt abermals durch schwefels. Kali, glüht dieses B Sulfat, schmilzt die Säure mit Kalihydrat, löst in Wasser und fällt mit Salzsäure und Ammoniak. Das abgewaschene und abgetropfte Hydrat löst man in wässriger Flußsäure, setzt die äquivalente Menge Fluorkalium und auf 1 Theil der Doppelfluoride etwa 12 Th. Wasser zu und überläßt zur Abscheidung des Kaliumtantalfuorides (und des Kaliumsiliciumfluorides) 24 Stunden der Ruhe, worauf das Filtrat durch Verdunsten Kaliumniobfluortür liefert, das durch Umkrystallisiren zu reinigen ist; die noch Niob- und Ilmenhaltige Mutterlauge wird durch Ammoniak gefällt und der Niederschlag in gleicher Weise behandelt. Zur Darstellung der ilmenigen Säure dient die saure Mutterlauge des B Sulfates der niobigen Säure. Man fällt dieselbe durch Natronlauge und Ammoniak, schmilzt das niederfallende Säurehydrat zur Abscheidung von Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Titansäure mit saurem schwefels. Kali unter Zusatz von Fluornatrium, laugt die Schmelze mit Wasser aus und verfährt mit den zurückbleibenden A Sulfaten ebenso wie oben für niobige Säure angegeben wurde. Durch successive Verdunstung liefert die Lösung zuerst blätterige Krystallisationen, welche noch Niob enthalten, zuletzt aber eine undeutliche und leicht verwitternde, aus welcher durch Umkrystallisiren reines Kaliumilmeniumfluortür erhalten wird. Aus den Fluordoppelsalzen werden die Säuren in bekannter Weise rein dargestellt.

Metallische  
Säuren der  
Columbite  
und des  
Aeschynits.

R. Hermann (1) hat ferner die Oxydationsstufe der in den Columbiten enthaltenen Tantalverbindung untersucht.

(1) J. pr. Chem. CIII, 126, 420, 422.

Fein gepulverter Columbit von Bodenmais wurde mit seinem gleichen Gewicht Fluornatrium gemischt durch *gelindes Erwärmen* mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen, die Mischung in kochendem Wasser gelöst und die kochende Lösung mit doppelt-kohlens. Natron gefällt. Dem so erhaltenen Niederschlag wurde durch verdünnte Schwefelsäure kohlens. Manganoxydul und Eisenoxydul entzogen, die zurückbleibenden Säurehydrate hierauf in Flußsäure gelöst und mit Fluorkalium versetzt. Die hierdurch gebildete Fällung bestand aus Kieselfluorkalium und einem Kaliumtantalsesquifluorür von der Formel  $KFl, Ta_2Fl_3$  ( $Ta = 68,8$ ). Hermann schließt hieraus, daß der Columbit von Bodenmais das Tantal als tantalige Säure,  $Ta_2O_5$ , ebenso wie das Ilmenium und Niobium als ilmenige und niobige Säure ( $Il_2O_3$ ;  $Nb_2O_5$ ) enthält. Er nimmt an, daß dasselbe auch bei den Columbiten von Haddam und Grönland der Fall ist. Tantalit von Kimito (Finnland) ergab dagegen, nach demselben Verfahren untersucht, Kaliumtantalfuorid und enthält demnach das Tantal als Tantalssäure. Die in demselben noch vorhandene andere Säure erwies sich bei Hermann's Untersuchung nicht als Niobsäure, sondern als ein Gemenge von  $\frac{9}{10}$  Ilmenensäure und  $\frac{1}{10}$  Titansäure. — Hermann (1) erhielt ferner bei einer erneuten Analyse des Aeschynits (vgl. den Bericht über Mineralogie) in Bezug auf die Metallsäuren dieses Minerals ebenfalls andere Resultate als Marignac (2). Durch Schmelzen mit Kalihydrat und Lösen in Wasser von dem größten Theil der Titansäure befreit, dann in Flußsäure gelöst und mit Fluorkalium versetzt, gaben dieselben durch Verdampfen einen Rückstand von Fluordoppelsalzen, welcher bei der fractionirten Krystallisation in zwei blätterige Salze von der Formel  $KFl, (Ti_{1/2}Nb_{1/2}Il_{1/2})Fl_3 + HO$  und  $KFl, (Nb_{1/2}Il_{1/2})Fl_3 + HO$

Metallische  
Säuren der  
Columbite  
und des  
Aeschynits.

(1) J. pr. Chem. CV, 321; Zeitschr. Chem. 1869, 311. — (2) Jahresber. f. 1867, 210, 992.

Metallische  
Säuren der  
Columbite  
und des  
Aeschynits.

zerfiel. Hermann betrachtet es daher als erwiesen, daß auch im Aeschynit neben Titansäure und wenig niobiger Niobsäure ( $\text{NbO}_3$ ) vorwiegend ilmenige Ilmensäure ( $\text{TiO}_3$ ) enthalten ist, wofür nach Ihm auch die braune Färbung spricht, welche das Säuregemenge bei der Behandlung mit Zinn, Salzsäure und Wasser giebt (vgl. S. 216). — Hermann hat bei dieser Untersuchung beobachtet, daß die der Formel  $\text{KFl}$ ,  $\text{RFl}$ ,  $+$   $\text{HO}$  entsprechenden Doppelfluoride sich bei der fractionirten Krystallisation leicht zersetzen, indem sich drei Mol.  $\text{RFl}$ , ( $\text{R} = \text{Nb}$ ,  $\text{Ti}$ ) in die Mol.  $\text{R}_2\text{Fl}_2$  und  $\text{RFl}$  spalten, von welchen das erstere ein leicht krystallisirbares Kaliumdoppelsalz,  $2\text{KFl}$ ,  $\text{R}_2\text{Fl}_2$   $+$   $2\text{HO}$ , bildet, das letztere dagegen ein leichter lösliches, das aus der sauren Mutterlauge zuletzt in langen nadelförmigen Prismen von der Formel  $3\text{KFl}$ ,  $2\text{RFl}$   $+$   $2\text{HFl}$  anschießt. Aus den Doppelsalzen der Sesquifuortüre werden durch Alkalien Säuren von der Formel  $\text{R}_2\text{O}_3$  gefällt, welche ein höheres specif. Gewicht haben als die Säuren  $\text{RO}_3$ . Nur indem man die titanfreien Salze zuerst vollständig aus der sauren Lösung krystallisiren läßt und hierauf aus der Lösung in wenig heißem Wasser umkrystallisirt, erhält man nach Hermann die Doppelfluoride  $\text{KFl}$ ,  $\text{RFl}$   $+$   $\text{HO}$ . Bezüglich Seiner weiteren Kritik von Marignac's Untersuchung verweisen wir auf die Abhandlung.

Molybdän.

J. E. Loughlin (1) erhielt metallisches Molybdän durch  $\frac{1}{4}$  stündiges Weißglühen einer Mischung von Molybdänsäure mit  $1\frac{1}{2}$  Th. Cyankalium (in einem lutirten Porcellantiegel, der in einen größeren mit Kohle gefüllten Tiegel eingesetzt war). Das silberweiße ( $1,3$  pC. Kohle und Kieselsäure enthaltende) Metall hatte das spec. Gewicht  $8,56$  (2). — Chromoxyd ergab nach demselben Verfahren (unter Zusatz von Thierkohle) Chrom vom spec. Gewicht  $6,2$  (3).

(1) Sill. Am. J. [2] XLV, 181; Chem. News XVIII, 238; Zeitschr. Chem. 1869, 118; Dingl. pol. J. CXCI, 251. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 157. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 169.

H. Debray (1) hat das Atomgewicht des Molybdäns <sup>Atomgewicht  
des Molyb-  
däns.</sup> bestimmt und zwar I) durch Reduction von Molybdänsäure (die in einer Platinröhre sublimirt (2), in Ammoniaksalz übergeführt und aus diesem durch Glühen regenerirt war) mittelst Wasserstoff, mit der Vorsicht, die Säure in einem Platinschiffchen in niedriger Temperatur zuerst in rothes Oxyd zu verwandeln, den hierbei verflüchtigten Antheil zu sammeln und zu bestimmen und die Reduction in einer nicht glasirten Porcellanröhre bei der höchsten Temperatur zu vollenden (die Porcellanröhre war mit den übrigen Theilen des Apparates ohne Anwendung von Korkstopfen verbunden); II) durch Verdampfen der ammoniakalischen Lösung einer genau gewogenen Menge von Molybdänsäure mit überschüssigem salpeters. Silber im Dunkeln, Auslaugen des trockenen krystallisirten molybdäns. Silbers (welches kein Ammoniak zurückhält) und Bestimmung des überschüssigen Silbers. Bei Anwendung von 5 bis 9 Grm. Molybdänsäure ergaben sich für das Atomgewicht des Molybdäns Mo (H=1) die folgenden Werthe:

nach I	48,08	48,04	47,84
„ II	48,00	47,98,	

im Mittel aller Bestimmungen = 47,97, welche Zahl das von Dumas (3) angenommene Atomgewicht 48 bestätigt.

V. v. Zepharovich (4) hat für einige der von Ullik <sup>Molybdäns.  
Salze.</sup> dargestellten und beschriebenen molybdäns. Salze (5) die Krystallform mit folgendem Resultat bestimmt.  $\text{NaO}$ ,  $8\text{MoO}_3$  +  $17\text{HO}$ . Monoklinometrische Combinationen von  $0\text{P} \infty \text{P}$  mit dem Axenverhältniß  $a$  (Klinodiagonale) :  $b$  (Orthodia-

(1) Compt. rend. LXVI, 732; Instit. 1868, 122; Bull. soc. chim. [2] X, 451; N. Arch. phys. nat. XXXII, 71; Zeitschr. Chem. 1868, 343. — (2) Die in einer Porcellanröhre sublimirte Säure nimmt aus dieser Kieselsäure und Thonerde auf. — (3) Jahresber. f. 1867, 81; f. 1859, 2. Die von Dumas gefundene Mittelzahl ist 47,98. — (4) Wien. acad. Ber. LVIII (2. Abth.), 111; kurze Anzeige Wien. acad. Anzeiger 1868, 147; Instit. 1868, 384. — (5) Jahresber. f. 1867, 225.

Molybdänsalz.

gonale) = 1,975 : 1 und dem schiefen Axenwinkel =  $83^{\circ} 59'$ . Neigung von  $\infty P : \infty P = 54^{\circ} 2'$ ;  $0 P : \infty P = 92^{\circ} 36'$ . —  $\text{NaO}$ ,  $10 \text{ MoO}_3$  +  $21 \text{ HO}$ . Dieses neuerdings von Ullik dargestellte Salz krystallisirt in Prismen, die im Ansehen von denen des vorhergehenden Salzes nicht verschieden sind und sich wie diese an der Luft trüben und zerbröckeln. Axenverhältniß  $a : b = 1,840 : 1$ ; der schiefe Axenwinkel =  $82^{\circ} 27'$ . Neigung von  $\infty P : \infty P = 57^{\circ} 27'$ ;  $0 P : \infty P = 93^{\circ} 29'$ . —  $\text{MgO}$ ,  $8 \text{ MoO}_3$  +  $20 \text{ HO}$ . Vierseitige Säulchen, welche Combinationen der triklinometrischen Formen  $P' . \infty P' . \infty P'$  zu sein scheinen. Neigung von  $P' : \infty P' = 141^{\circ} 40\frac{1}{2}'$ ;  $P' : \infty P' = 77^{\circ} 42'$ ;  $\infty P' : \infty P' = 125^{\circ} 12\frac{1}{2}'$ .  $\text{NH}_4\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $2 \text{ MoO}_3$  +  $2 \text{ HO}$ . Kleine halbdurchsichtige glasglänzende Kryställchen des rhombischen oder vielleicht des monoklinometrischen Systems, mit den von Marignac untersuchten schwefels. Doppelsalzen von correspondirender Zusammensetzung (1), nicht isomorph. Sie zeigen (als rhombisch betrachtet) die Combination  $P . \infty \bar{P} . \infty P \infty . \infty \bar{P} \infty$ , von welchen Flächen nur die des Brachypinakoides mit Perlmutterglanz spiegeln, die vorwiegenden Pyramidenflächen und die andern aber gekrümmt sind. Axenverhältniß  $a : b : c$  (Hauptaxe) = 1,1748 : 1 : 0,5119. Neigung von  $P : P$  im brachydiagonalen Hauptschnitt =  $137^{\circ} 52'$ ; im makrodiagonalen Hauptschnitt =  $129^{\circ} 43'$ ;  $P : \infty P \infty = 111^{\circ} 16'$ . Die Krystalle besitzen vollkommene Spaltbarkeit nach  $\infty \bar{P} \infty$ , weniger gute nach  $\infty P \infty$ . — Die verschiedenen, der allgemeinen Formel  $\text{NH}_4\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $2 (\text{SO}_3, n \text{ MoO}_3)$  +  $6 \text{ HO}$  entsprechenden Salze krystallisiren sämmtlich im monoklinometrischen System und sind mit den analog zusammengesetzten schwefels. Doppelsalzen der Magnesia-gruppe isomorph; insbesondere stimmen sie in ihren Winkeln mit dem schwefels. Magnesia-Ammoniak nahe überein.

(1)  $\text{MnO}$ ,  $\text{SO}_3$  +  $\text{KO}$ ,  $\text{SO}_3$  +  $2 \text{ HO}$  und  $\text{FeO}$ ,  $\text{SO}_3$  +  $\text{KO}$ ,  $\text{SO}_3$  +  $2 \text{ HO}$ . Jahresber. f. 1856, 381, 397.

Zepharovich untersuchte drei verschiedene Krystallisationen, welche enthielten:

	I	II	III
SO <sub>3</sub>	41,7 pC.	37,4 pC.	16,4 pC.
MoO <sub>3</sub>	2,5 „	9,3 „	88,5 „

Die Krystalle zeigten die Combinationen  $0P \cdot (P\infty) \cdot 2P\infty$ .  $\infty P \cdot 0P$ . —  $0P \cdot 2P\infty \cdot (\infty P\infty)$ . Der schiefe Axenwinkel beträgt annähernd 72° bis 75° und wird mit der Zunahme des Gehaltes an Molybdänsäure größer.

Weitere Untersuchungen von Debray (1) haben die Existenz zweier Phosphormolybdänsäuren von der Formel  $PO_5, 20MoO_3$  und  $PO_5, 5MoO_3$  dargethan. Die erstere bildet sich, wenn der durch molybdäns. Ammoniak in der angesäuerten Lösung phosphorsaurer Salze erzeugte Niederschlag mit Königswasser gekocht und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Sie krystallisirt aus dieser Lösung in gelben schiefen rhombischen Prismen, welche 13,3 pC. Wasser enthalten, annähernd der Formel  $PO_5, 20MoO_3 + 26HO$  entsprechend. Durch freiwillige Verdunstung der wässerigen Lösung dieser Krystalle wird ein zweites Hydrat mit 23,4 pC. Wasser,  $PO_5, 20MoO_3 + 52HO$ , erhalten, das in voluminösen regulären Octaëdern krystallisirt; ein drittes mit 19,4 pC. Wasser,  $PO_5, 20MoO_3 + 40HO$ , scheidet sich aus sehr concentrirten, mit viel Salpetersäure versetzten Lösungen in weniger gut ausgebildeten und leichter veränderlichen rhombischen Prismen aus. Die Phosphormolybdänsäure fällt Kali, Rubidium- und Cäsiumoxyd, Thalliumoxydul, Ammoniak und die organischen Basen, nicht aber Natron und Lithion, aus ihren stark angesäuerten Lösungen in der Form gelber Niederschläge. Das Kali-, Ammoniak- und Thalliumoxydulsalz

Phosphor-  
molybdän-  
säure.

(1) Compt. rend. LXVI, 702; Instit. 1868, 113; N. Arch. phys. nat. XXXII, 68; Bull. soc. chim. [3] X, 369; J. pharm. [4] VIII, 353; Sill. Am. J. [2] XLVI, 397; Chem. News XVII, 183; Zeitschr. Chem. 1868, 335; Zeitschr. anal. Chem. VII, 483; Chem. Centr. 1868, 551.

Phosphor-  
molybdän-  
säuren.

haben die Formel  $3\text{RO}, \text{PO}_5, 20\text{MoO}_3$ ; die beiden ersteren enthalten 3 Aeq. Wasser. Das Kali- und Thalliumoxydulsalz schmelzen in der Dunkelrothglühhitze zu einer öligen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. An dem so krystallisirten Thalliumsalz lassen sich hexagonale Pyramiden als Endigung glänzender Prismen unterscheiden. Das Ammoniaksalz wird in kleinen gelben sehr glänzenden Krystallen erhalten, wenn man Lösungen von pyrophosphors. Natron und von saurem molybdäns. Ammoniak mit einander mischt; der Niederschlag entsteht langsam im Maße der Umwandlung des pyrophosphors. Salzes in der Flüssigkeit. Neutrales salpeters. Silber giebt mit Phosphormolybdänsäure einen Niederschlag, der sich allmählig in mikroskopische Krystalle von der Zusammensetzung  $7\text{AgO}, \text{PO}_5, 20\text{MoO}_3 + 24\text{HO}$  umwandelt. Aus der Lösung dieses Salzes in verdünnter Salpetersäure schießen bei vorsichtigem Verdunsten kleine gelbe glänzende Krystalle von der Formel  $2\text{AgO}, \text{PO}_5, 20\text{MoO}_3 + 7\text{HO}$  an. In sauren Lösungen geben die Lösungen der schweren Metalle keine Niederschläge; die Phosphormolybdänsäure krystallisirt daher aus einer stark angesäuerten Wismuthlösung durch Verdunstung unverändert. Dieselbe ist übrigens, ebenso wie ihre Salze, nur in saurer Lösung beständig; mit Alkalien bildet sie molybdäns. Salze und Salze der zweiten Phosphormolybdänsäure,  $\text{PO}_5, 5\text{MoO}_3$ , nach der Gleichung  $\text{PO}_5, 20\text{MoO}_3 + \text{HO} = \text{PO}_5, 5\text{MoO}_3, \text{HO} + 15\text{MoO}_3$ . Die Salze dieser Säure sind farblos oder schwach gefärbt, sie krystallisiren gut, haben ein perlmutterartiges Ansehen und sind leichtlöslich. Durch überschüssige Säure werden sie unter Ausscheidung von Phosphorsäure in gelbe phosphormolybdäns. Salze zurückverwandelt, nach der Gleichung  $4(\text{PO}_5, 5\text{MoO}_3) + 10\text{HO} = 3(\text{PO}_5, 3\text{HO}) + \text{PO}_5, 20\text{MoO}_3 + \text{HO}$ . Durch Behandlung mit wenig Säure entstehen daraus Salze von der Formel  $5\text{RO}, 2\text{PO}_5, 10\text{MoO}_3 + \text{HO}$ . Die Phosphormolybdänsäure  $\text{PO}_5, 5\text{MoO}_3$  läßt sich ihrer leichten Zer-

setzbarkeit wegen nicht isoliren. Von ihren Salzen stellte Debray die folgenden dar :

Phosphor-  
molybdän-  
säuren.

Ammoniaksalz	$6 \text{NH}_4\text{O}, 2 \text{PO}_5, 10 \text{MoO}_3 + 14 \text{HO}$
Kalisalz	$6 \text{KO}, 2 \text{PO}_5, 10 \text{MoO}_3 + 14 \text{HO}$
Natronsals	$6 \text{NaO}, 2 \text{PO}_5, 10 \text{MoO}_3 + 28 \text{HO}$
Silbersalz	$6 \text{AgO}, 2 \text{PO}_5, 10 \text{MoO}_3 + 14 \text{HO}$

Die Existenz der hier beschriebenen Verbindungen und das häufige Vorkommen der Molybdänsäure mit Vanadinsäure ließen vermuthen, daß die Constitution der Molybdänsäure analog jener der Vanadinsäure der Formel  $\text{Mo}^\vee\text{O}_5$  ( $\text{Mo}^\vee = 80$ ) entspreche. Die angeführten Säuren würden dann die einfacheren Formeln  $\text{PO}_5$ ,  $12 \text{Mo}^\vee\text{O}_5$  und  $\text{PO}_5$ ,  $3 \text{Mo}^\vee\text{O}_5$  erhalten. Die Dampfdichte des Molybdänchlorides, welche Debray zur Prüfung dieser Ansicht bestimmte (vgl. S. 226), steht mit derselben jedoch nicht im Einklang, da sie 9,47 beträgt, während sich bei Annahme des Atomgewichtes  $\text{Mo}^\vee = 80$  für eine Condensation auf 4 Vol. die Dichte 7,9, für eine Condensation auf 2 Vol. die Dichte 15,8 berechnet.

Debray (1) hat ferner einige Angaben über das (zum Zweck der Dampfdichtebestimmung dargestellte) Molybdänchlorid gemacht. Durch gelindes Erhitzen von Molybdän im Chlorstrom erhalten und durch Rectification des Productes im Kohlensäurestrom gereinigt ist es dunkelgrün, schmilzt bei  $194^\circ$  und siedet bei  $268^\circ$  unter Bildung eines intensiv rothen Dampfes, der sich zu Krystallen mit grünem Reflex verdichtet. Es verändert sich schnell an feuchter Luft, löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung und zeigt alle wesentlichen Eigenschaften der von Berzelius (2) als *Bichlorid*,  $\text{MoCl}_3$ , beschriebenen Verbindung. Seine Zusammensetzung entspricht jedoch der Formel  $\text{Mo}_2\text{Cl}_5$  (gefundener Gehalt an Molybdän 35 bis 35,2 pC.; berechnet für  $\text{Mo}_2\text{Cl}_5$  35 pC.;

Molybdän-  
chlorid.

(1) In der S. 221 angeführten Abhandlung. — (2) L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., II, 407.



für  $\text{MoCl}_3$  40,3 pC.). Die wässrige Lösung giebt bei der Fällung durch Ammoniak zwar Molybdänoxydhydrat, in der Lösung bleibt jedoch molybdäns. Ammoniak. Die bei  $350^\circ$  bestimmte Dampfdichte wurde = 9,53 und 9,40 gefunden; die für die Formel  $\text{Mo}_2\text{Cl}_3$  ( $\text{Mo} = 48$ ) und eine Condensation auf 4 Vol. ( $\text{H}_2\text{O} = 4$  Vol.) berechnete beträgt 9,47. Vgl. S. 225.

Vanadin.  
Doppelsalz  
von vanadins.  
und wolframs.  
Ammoniak.

Ein Doppelsalz von vanadins. und wolframs. Ammoniak erhielt Rammelsberg (1) aus vanadins. Ammoniak, das mit unreiner, aus dem käuflichen vanadins. Natron dargestellter Vanadinsäure bereitet war. Das Salz krystallisirte bei der freiwilligen Verdunstung der mit Essigsäure angesäuerten dunkelroth gefärbten Lösung des Ammoniaksalzes in schwarzbraunen Cubooctaëdern, deren Zusammensetzung der Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 3\text{V}_2\text{O}_5, \text{WO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsprach. Die Krystalle sind in Wasser löslich. Beim Erhitzen geben sie Wasser und Ammoniak aus und hinterlassen einen braunrothen geschmolzenen Rückstand.

Chrom.  
Chromaci-  
chlorid.

T. E. Thorpe (2) fand das specifische Gewicht des (durch fünfmalige Destillation im Kohlensäurestrom von freiem Chlor gereinigten) Chromacichlorides,  $\text{CrOCl}$ , bei  $25^\circ = 1,920$ , bezogen auf das des Wassers bei derselben Temperatur. Der Siedepunkt lag unter 0,733 M. Druck bei  $116^\circ 8$ . In concentrirter Schwefelsäure sinkt das Chromacichlorid sogleich unter (3).

Uran.

E. Peligot (4) hat folgendes, von A. Valenciennes herrührende zweckmäßige Verfahren zur Darstellung von

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 158; Zeitschr. Chem. 1868, 723; Chem. Centr. 1868, 652. — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 514; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 161; Zeitschr. Chem. 1869, 316, 409; J. pr. Chem. CVI, 380. — (3) Walter hatte die Dichte bei  $21^\circ = 1,71$ ; den Siedepunkt unter 0,760 M. Druck bei  $118^\circ$  liegend gefunden. L. Gmelin's Handb., vierte Aufl., II, 571. — (4) Compt. rend. LXVII, 507; Instit. 1868, 306; Ann. chim. phys. [4] XVII, 368; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 128; Zeitschr. Chem. 1868, 716; J. pr. Chem. CIX, 255; Dingl. pol. J. CXG, 305.

geschmolzenem Uranmetall beschrieben. Ein Gemenge von 75 Grm. Uranchlortür, 150 Grm. trockenem Chlorkalium und 50 Grm. in Stückchen zerschnittenem Natrium wird in einen Tiegel gegeben, mit Chlorkalium bedeckt, der Tiegel in einen größeren Graphittiegel eingesetzt und der Zwischenraum zwischen beiden mit Kohlenpulver ausgefüllt. Man erhitzt nun in einem Windofen mit Holzkohlen und verstärkt, wenn die Reaction bei Rothglühhitze stattgefunden hat, das Feuer rasch, um das Metall zu schmelzen, ohne das Flufsmittel zu verflüchtigen. In der schwarzen sehr dichten Schlacke findet sich das reducirte Uran, das man durch Auswaschen isolirt. Wesentlich ist für die Darstellung, die Feuchtigkeit der Luft, welche das Uranchlortür in nicht reducirbares Oxyd verwandelt, abzuhalten und auch das erkaltende Metall vor dem Luftzutritt zu bewahren. Das specif. Gewicht des so dargestellten Urans fand Peligot = 18,33.

C. D. Braun (1) hat das Verhalten der Manganoxydulsalze zu den Natronsalzen der Phosphorsäure bei Gegenwart von activem Sauerstoff untersucht. Der weisse flockige Niederschlag, welcher in einer mäßig concentrirten überschüssigen Lösung von metaphosphors. Natron auf Zusatz von neutralem Manganoxydulsalz entsteht, färbt sich bei längerem Schütteln der Mischung mit Bleihyperoxyd grau-violett, worauf Zusatz von Salzsäure beim Erwärmen eine intensiv rothviolette Flüssigkeit giebt. Aehnliche Erscheinungen treten mit pyrophosphors. Natron ein; die salzsa. Lösung wird blauviolett. Hierauf beruht das von Braun zur Nachweisung des Mangans beschriebene Verfahren (2), welches Derselbe zur Auffindung von Spuren dieses Metalls jetzt so modificirt, daß die zu prüfende Flüssigkeit mit einer concentrirten Lösung von pyrophosphors. Natron und mit Bleihyperoxyd gemischt, nach Zusatz von Salzsäure gut

Uran.

Mangan.  
Mangan-  
oxydulsalz.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VII, 340; Zeitschr. Chem. 1869, 306. —  
(2) Jahresber. f. 1867, 845.

Mangan-  
oxydsalze.

umgeschüttelt und gelinde erwärmt wird. Gegenwart von Ameisensäure oder Essigsäure verringert die Empfindlichkeit der Reaction. — Eine Lösung von gewöhnlichem phosphors. Natron bildet mit Manganchlortür und Bleihyperoxyd ebenfalls einen violettgrauen Niederschlag, der aber bei gelindem Erhitzen mit Salzsäure eine braune Lösung giebt, aus welcher sich ein schwarzbrauner krystallinischer Niederschlag absetzt. Der in den Manganoxydsalzen durch phosphors. Natron-Ammoniak entstehende Niederschlag wird in der Siedehitze rasch krystallinisch und entspricht, wenn das Natronammoniaksalz im Ueberschuß bleibt, der Formel  $Mn_2NH_4PO_4 + H_2O$ ; auf Zusatz von Bleihyperoxyd färbt sich dieses perlmutterglänzende Salz ebenfalls grauviolett.

Braun (1) hat ferner gezeigt, daß die bei dem Erhitzen einer Manganverbindung mit Bleihyperoxyd und Salpetersäure entstehende rothe Lösung, mit Kalilauge übersättigt und mit einer Lösung von Chromoxydkali erhitzt, dieses in chroms. Kali verwandelt, was mit einer Lösung von salpeters. Manganoxyd nicht erfolgt. Das chemische Verhalten dieser Flüssigkeit stimmt demnach eben so wie das optische (2) mit dem der Uebermangansäure überein.

Ueberman-  
gans. Kali.

Um bei der Darstellung des übermangans. Kali's aus der Lösung des mangans. den erheblichen, durch die Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat veranlafsten Verlust zu vermeiden, empfiehlt G. Städel (3) die Umwandlung durch Chlorgas, entsprechend der Gleichung  $MnK_2O_4 + Cl = KCl + MnKO_4$ , zu bewerkstelligen. Man übergießt das gepulverte rohe mangans. Salz mit dem gleichen Gewicht Wasser, stellt einige Stunden zum Aufweichen bei Seite, setzt dann noch eben so viel Wasser zu und leitet unter häufigem Umschütteln so lange Chlor ein,

(1) Zeitschr. anal. Chem. VII, 342. — (2) Jahresber. f. 1863, 228. — (3) J. pr. Chem. CIII, 107; N. Repert. Pharm. XVIII, 178; Zeitschr. anal. Chem. VII, 467; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 84.

bis die Flüssigkeit roth geworden ist. Man verdünnt nun mit dem vierfachen Volum Wasser, verdampft die geklärte oder durch Glaspulver filtrirte Lösung über freiem Feuer auf ungefähr  $\frac{1}{5}$  ihres Volums und erhält das zum größten Theil anschließende Salz durch einmaliges Umkrystallisiren rein. Die durchschnittliche Ausbeute betrug bei Städeler's Versuchen nach diesem Verfahren 90 pC. des angewendeten Braunsteins.

Krystallisirtes Schwefelmangan erhielt Sidot (1) durch Erhitzen von Schwefelmangan in einem Strom von Schwefelwasserstoff im hexagonalen gelbgrünen Prismen von demselben optischen Verhalten wie die hexagonale Blende (2). Gleichzeitig entstehen auch kleine sehr glänzende blätterige Krystalle, die zu Quadraten oder kreuzförmig gruppirt sind, über welche Sidot jedoch nichts Näheres angiebt.

Schwefel-  
mangan.

Bei der Behandlung von Manganhyperoxyd mit Fluorwasserstoffsäure zur Darstellung des Manganfluorides (3) erhält man nach Nicklès (4) zuweilen und zwar besonders dann, wenn die Mischung warm digerirt wurde (vielleicht auch nur, wenn das angewendete Hyperoxyd Oxyduloxyd enthält), braune Krusten eines Manganfluorürfluorides von der Formel  $Mn_3Fl_4 + 10HO$ . Die Verbindung löst sich in wenig Wasser mit brauner Farbe, wird aber durch vieles Wasser unter Abscheidung von braunem Oxyd und vollständiger in gleicher Weise durch kohlens. Alkalien zerlegt. Sie giebt mit Fluorkalium eben so wie das Manganfluorid einen rosenfarbenen Niederschlag. In Berührung mit Silber nimmt die Lösung bedeutende Mengen desselben auf, indem sie sich unter Bildung von Manganfluorür entfärbt. Fluorkalium fällt aus dieser Lösung einen Niederschlag

Mangan-  
Fluorür-  
Fluorid.

(1) Compt. rend. LXVI, 1257; Zeitschr. Chem. 1866, 544. — (2) Jahresber. f. 1866, 4. — (3) Jahresber. f. 1867, 251. — (4) Compt. rend. LXVII, 448; Instit. 1868, 265; Bull. soc. chim. [2] XI, 411; Zeitschr. Chem. 1868, 701; J. pr. Chem. CVI, 384.

von wechselnder Zusammensetzung (etwa 1 pC. Mangan und 50 pC. Silber enthaltend); Blei fällt das Silber, ohne in die Lösung überzugehen.

Arsen.  
Arsenige  
Säure.

Claud'et (1) hat die von Wöhler (2) zuerst beobachtete dimorphe (in sechseitigen Tafeln krystallisirende) Modification der arsenigen Säure in einem Naturproducte aufgefunden. Dieselbe hatte sich (zu San Domingo in Portugal) in Gängen, die längst verlassen, später unter Wasser gesetzt und erst seit einiger Zeit wieder trocken gelegt waren, in Folge der eingetretenen langsamen Oxydation der darin aufgehäuften arsenhaltigen Kiese gebildet und in den Spalten angesetzt. Die Krystalle sind große, unvollkommen ausgebildete Platten, die zuweilen 1 Zoll Seite haben und öfters Hemitropie, ähnlich der des Gypses, zeigen. Sie sind farblos, halbdurchsichtig, von Perlglanz, biegsam und leicht in dünne Lamellen spaltbar. Ihr specif. Gewicht ist = 3,85; ihre Härte = 2,5. Sie lösen sich schwierig in kaltem Wasser, etwas leichter im gepulverten Zustand, (1,75 pC.); in heißem Wasser zeigen sie die Löslichkeit der gewöhnlichen arsenigen Säure (2,75 pC.). In gelinder Hitze sublimirt liefern sie octaëdrische Säure und lassen sich auch aus Lösungen nicht wieder in der prismatischen Form erhalten. — A. Scheurer-Kestner (3) beobachtete prismatische Krystalle von arseniger Säure an den Wandungen eines Kanals, durch welchen die aus arsenhaltigen Kiesen erzeugte schweflige Säure in eine Schwefelsäurekammer geleitet wird. Die auf einer pulverigen Masse von Eisenoxyd und schwefels. Eisenoxyd aufsitzenden geraden rhombischen Prismen waren opak, zerreiblich und erwiesen sich als vollkommen rein. Scheurer-Kestner vermuthet, daß die langsame Krystallisation in einer Atmosphäre von

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 179; Zeitschr. Chem. 1868, 531; Bull. soc. chim. [2] X, 280. — (2) L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., II, 679. — (3) Bull. soc. chim. [2] X, 444; Zeitschr. Chem. 1869, 186; Chem. Centr. 1869, 416.

schwefliger Säure Bedingung für die Bildung dieser Form der arsenigen Säure ist. Doch gelang es Ihm nicht, dieselbe in kleinem Maßstabe in einer Glasröhre zu erhalten (1). — Auf nassem Wege ist die prismatische arsenige Säure von Kühn (2) durch Auflösen von arsenigs. Silberoxyd in Salpetersäure, von Pasteur (3) aus einer Lösung von arseniger Säure in arsenigs. Kali erhalten worden. Nach Scheurer-Kestner krystallisirt dieselbe auch aus einer concentrirten Lösung von Arsensäure, die heiß mit arseniger Säure gesättigt worden ist, beim Erkalten in feinen Nadeln aus.

Arsenige  
Säure.

H. Salkowski (4) hat einige arsens. Salze dargestellt und analysirt. Er bestätigt für das aus der warmen concentrirten Lösung krystallisirte *arsens. Natron* den der Formel  $2\text{NaO}, \text{HO}, \text{AsO}_5 + 14\text{HO}$  entsprechenden Wassergehalt. Trinatriumarseniat,  $3\text{NaO}, \text{AsO}_5 + 24\text{HO}$ , verliert nach Ihm, entgegen Graham's Angaben (5), bei einmaligem Glühen alles Wasser und nimmt beim Erhitzen an der Luft oder mit kohlens. Ammoniak keine Kohlensäure auf. *Arsens. Ammoniak*,  $2\text{NH}_4\text{O}, \text{HO}, \text{AsO}_5$ , erhält man am leichtesten rein, indem man eine nicht zu concentrirte Lösung von Arsensäure allmählig mit kleinen Mengen Ammoniak versetzt, so lange sich der entstehende Niederschlag (von Triammoniumarseniat) (6) beim Umrühren wieder löst, und nun die schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit unter zeitweiligem Zusatz von wenig Ammoniak sich selbst überläßt. Ohne diesen Zusatz krystallisirt wegen der Ab-

Arsens. Salze

(1) Vgl. Debray's Beobachtungen, Jahresber. f. 1864, 235. — (2) Pharm. Centralbl. 1852, 944. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 422. — (4) J. pr. Chem. CIV, 129; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 562; Bull. soc. chim. [2] X, 447. — (5) L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., II, 719. — (6) Das Triammoniumarseniat,  $3\text{NH}_4\text{O}, \text{AsO}_5$ , erhielt Salkowski bei Anwendung einer sehr concentrirten Arsensäurelösung einmal in rasch verwitternden rhombischen Krystallen von der Combination  $\infty \text{P.} \infty \text{P} \infty \text{m} \text{P} \infty$ ; der Wassergehalt wurde nicht bestimmt. Uelsmann hatte (Jahresber. f. 1859, 185) für die schuppigen Krystalle die Zusammensetzung  $3\text{NH}_4\text{O}, \text{AsO}_5 + 6\text{HO}$  gefunden.

**Arsens. Salze.** — dunstung von Ammoniak auch saures Salz und durch Verdampfen in gelinder Wärme wird immer ein Gemenge von Di- und Monoammoniumarseniat erhalten. — Die übrigen arsens. Salze stellte Salkowski durch Fällung mittelst des Dinatriumarseniats dar, und zwar, da die Zusammensetzung der Niederschläge mit dem Verhältniß der Salze variirt und auch durch heißes Auswaschen geändert werden kann, unter Anwendung proportionaler Mengen und durch Auswaschen mit kaltem Wasser. Die im Folgenden angegebene Zusammensetzung der analysirten Salze bezieht sich auf die bei 100° getrocknete Substanz. — *Arsens. Baryt.* Aus einer Lösung von Chlorbaryum fällt das Dinatriumarseniat einen Niederschlag, welcher in einem Ueberschuß beider Salzlösungen etwas löslich ist und daher im Anfang durch Umrühren wieder verschwindet, bei genügendem Zusatz aber bleibend und krystallinisch wird. Größere schuppige Krystalle erhält man, wenn man der Lösung des arsens. Natrons überschüssiges Chlorbaryum zusetzt. Das Salz hat die schon von Maumené (1) aufgestellte Formel  $2\text{BaO}, \text{HO}, \text{AsO}_5 + 2\text{HO}$ ; es verliert bei 120° ein Mol. Wasser. Mit starkem Ammoniak digerirt giebt es an dasselbe einen Theil seiner Säure ab und entspricht dann der Formel  $3\text{BaO}, \text{AsO}_5 + 2\text{BaO}, \text{HO}, \text{AsO}_5 + 2\text{HO}$ . Aus der Mutterlauge des Dibaryumsalzes wird durch Ammoniak das Tribaryumarseniat gefällt, dessen Wassergehalt Salkowski bei einem Versuch der Formel  $2(3\text{BaO}, \text{AsO}_5) + 3\text{HO}$  entsprechend fand und der bei 130° noch nicht entweicht. Uebersättigt man eine salzsaure Lösung von arsens. Baryt mit Ammoniak, so besteht der Niederschlag ebenfalls aus dem Salz  $3\text{BaO}, \text{AsO}_5$ , gemengt mit Chlorbaryum, das um so reichlicher in denselben eingeht, je mehr Chlorammonium sich gebildet hatte. Zwei solche von Salkowski darge-

(1) Jahresber. f. 1864, 287. Ueber die Krystallform vgl. Jahresber. f. 1854, 324.

stellte Niederschläge entsprachen den Formeln  $3[3\text{BaO}, \text{AsO}_5]$  <sup>Arsens. Salze.</sup>  $+ \text{BaCl}$  und  $6[3\text{BaO}, \text{AsO}_5] + \text{BaCl}$ , nebst einem geringen, 1,8 bis 3 pC. betragenden und erst in der Glühhitze entweichenden Wassergehalt. *Arsens. Strontian.* Bei dem Vermischen der Lösungen von Chlorstrontium und arsens. Natron entsteht unter den oben für das Barytsalz angegebenen Erscheinungen ein sich rasch absetzender, krystallinischer Niederschlag, der aber unter allen Umständen ein Natron-Strontiodoppelsalz ist. Mit kaltem Wasser ausgewaschen entspricht derselbe der Formel  $2\text{SrO}, \text{NaO}, \text{AsO}_5 + 2\text{HO}$ ; mit heißem Wasser gewaschen geht er theilweise in Tristrontiumarseniat über und zeigt daher eine schwankende Zusammensetzung, welche bei einer Analyse der Formel  $3\text{SrO}, \text{AsO}_5 + 5(2\text{SrO}, \text{NaO}, \text{AsO}_5 + 2\text{HO})$  entsprach. Aus der schwach sauer reagirenden Mutterlauge des Strontian-Natrondoppelsalzes wird durch Erhitzen ein geringer, beim Erkalten sich nicht wieder lösender Niederschlag von reinem Strontiansalz,  $2\text{SrO}, \text{HO}, \text{AsO}_5$ , durch Ammoniak aber ebenfalls das Strontian-Natrondoppelsalz gefällt. Salze von variirender, wiewohl annähernd ebenfalls der Formel  $2\text{SrO}, \text{HO}, \text{AsO}_5$  entsprechender Zusammensetzung werden ferner erhalten, wenn die Mischung der Lösungen von Chlorstrontium und arsens. Natron zur Trockne verdampft und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird, oder in sehr geringer Menge, wenn man Chlorstrontium durch arsens. Ammoniak fällt; der größere Theil des Salzes geht im letzteren Falle in das Filtrat über. *Arsens. Kalk.* Dicalciumarseniat,  $2\text{CaO}, \text{HO}, \text{AsO}_5 + 2\text{HO}$ , bildet sich bei der Fällung von Chlorcalcium mit arsens. Natron. Es verliert sein Krystallwasser erst bei  $160^\circ$ . Bei umgekehrtem Verfahren (Fällen des arsens. Natrons durch Chlorcalcium) geht Natron in den Niederschlag ein, der aus einem Gemenge verschiedener Verbindungen besteht und bei einem Versuche Salkowski's ungefähr der Formel  $3\text{CaO}, \text{AsO}_5 + (2\text{CaO}, \text{NaO}, \text{AsO}_5 + 4\text{HO}) + 2(2\text{CaO}, \text{HO}, \text{AsO}_5 + 2\text{HO})$  entsprach (4 Aeq. Wasser entwichen



**Arsens. Salze.** bei 130°). Aus der schwach sauren Mutterlauge dieses Niederschlages scheidet sich in der Siedehitze das Dicalciumarseniat (vielleicht mit einem kleinen Natrongehalt) ab, das sich beim Erkalten wieder auflöst. Dasselbe bleibt auch mit einem etwas geringeren Wassergehalt zurück, wenn Chlorcalcium mit überschüssigem arsens. Natron abgedampft und der Rückstand mit Wasser ausgelaugt wird. — Arsens. Baryt geht durch Glühen mit Chlorammonium sehr leicht in Chlorbaryum über; das Strontiansalz wird dagegen schwieriger und das Kalksalz auch durch öfter wiederholte Behandlung nur unvollständig zerlegt. — *Arsens. Bleioxyd*, durch Fälln von essigs. Blei mit arsens. Natron dargestellt, entspricht der Formel  $2\text{PbO}, \text{HO}, \text{AsO}_5$ . *Arsens. Zinkoxyd*, aus einer Lösung des schwefels. Zinkoxyds durch arsens. Natron gefällt, hat bei 100° getrocknet die Formel  $5\text{ZnO}, 2\text{AsO}_5 + 4\text{HO}$ ; es verliert  $\frac{1}{4}$  seines Wassergehaltes bei 120°. Trizinkarseniat wird durch Fällung mit Trinatriumarseniat als gallertiger Niederschlag von der Zusammensetzung  $3\text{ZnO}, \text{AsO}_5 + 3\text{HO}$  erhalten. Die *Cadmium-* und *Kupferoxydsalze* verhalten sich dem des Zinkoxyds ähnlich. Der durch Fälln von schwefels. Cadmiumoxyd mit arsens. Natron erhaltene, rasch krystallinisch werdende gallertige Niederschlag hat die Formel  $5\text{CdO}, 2\text{AsO}_5 + 5\text{HO}$  und giebt bei 120° noch kein Wasser ab; auch das basischere Salz wird wie das des Zinkoxyds erhalten und entspricht annähernd der Formel  $2(3\text{CdO}, \text{AsO}_5) + 3\text{HO}$ . Neutrales arsens. Ammoniak fällt aus schwefels. Kupferoxyd einen voluminösen hellblauen Niederschlag, der bei dem Auswaschen Säure abgiebt und alsdann bei 130° getrocknet der Formel  $5\text{CuO}, 2\text{AsO}_5 + 3\text{HO}$  entspricht. Der durch arsens. Natron gefällte Niederschlag hält Natron zurück, das durch Auswaschen nach dem Glühen (wobei die Verbindung eine grüne Farbe annimmt) nur unter Verlust von Arsensäure entfernt werden kann; die Analyse dieser Verbindung führte zu keiner bestimmten Formel. Durch Fällung von schwefels. Kupferoxyd mit überschüssigem arsens.

Ammoniak unter Neutralisiren der Lösung mit Ammoniak entsteht ein unlösliches Ammoniakdoppelsalz, das nach dem Glühen einen Rückstand von der Zusammensetzung des vorhergehenden Salzes hinterläßt. *Arsens. Wismuthoxyd*,  $\text{BiO}_3, \text{AsO}_5 + \text{HO}$ , wird aus einer salpeters. Wismuthoxydlösung sowohl durch arsens. Natron als durch Arsensäure in der Form eines gelblichweißen Niederschlags gefällt, der in Salpetersäure auch bei Gegenwart von überschüssiger Arsensäure oder arsens. Alkali ganz unlöslich, bei Ueberschuß von Wismuth dagegen etwas löslich ist. In Salzsäure löst sich der Niederschlag leicht; aus der Lösung fällt Wasser alles Wismuth mit einem Theil der Arsensäure. Durch die Constanz ihrer Zusammensetzung und ihre Unlöslichkeit in Salpetersäure ist diese Verbindung eine geeignete Form zur Bestimmung des Wismuths in salpeters. Lösung und wahrscheinlich auch zur Scheidung desselben von manchen (nicht von allen) anderen Metallen, nicht aber (wegen ihrer Löslichkeit in salpeters. Wismuth) zur Bestimmung der Arsensäure. Der Niederschlag ist dicht und setzt sich leicht ab, geht aber bei sehr langem Auswaschen zuletzt durch das Filter. Er wird zweckmäfsig auf einem bei  $120^\circ$  getrockneten gewogenen Filter gesammelt und bei derselben Temperatur getrocknet (der Wassergehalt entweicht erst in der Glühhitze).

Arsens. Salz.

C. HUSON (1) hat auf das Verhalten des Arsenwasserstoffs und Antimonwasserstoffs zu Jod aufmerksam gemacht (2). Leitet man arsenhaltiges Wasserstoffgas durch eine noch warme Röhre, in welcher Jod durch Erhitzen vertheilt worden ist, so verschwindet dieses unter Bildung eines aus gelben Schüppchen bestehenden, einige Centimeter einnehmenden Anfluges von Jodarsen, welcher sich bei

Arsenwasserstoff.

(1) *Compt. rend.* LXVII, 56; *J. pr. Chem.* CVI, 814; *Zeitschr. anal. Chem.* VII, 476; *Zeitschr. Chem.* 1868, 608. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., III, 691, 757.

Arsenwasserstoff.

Ueberschuß von Arsenwasserstoff bei dem Erhitzen röthet, während gleichzeitig gelbe Dämpfe entweichen. Antimonwasserstoff wird durch Jod langsam zersetzt und bildet einen orange bis braun gefärbten Ring, der sich nicht über eine größere Fläche ausbreitet und beim Erhitzen unter Entwicklung rother Dämpfe verschwindet, reducirtes Antimon zurücklassend. H u s s o n empfiehlt, dieses Verhalten zur Prüfung der in dem Marsh'schen Apparate erhaltenen Gase zu verwerthen.

Antimon.  
Schwefels.  
Antimon-  
oxyd.

W. P. Dexter (1) hat die schwefels. Salze des Antimonoxys auf Neue untersucht und die älteren Angaben von Brandes (2) bestätigt. Das neutrale Salz,  $\text{SbO}_3, 3\text{SO}_3$ , erhielt Er durch Auflösen von Antimonoxyd oder Algarothpulver in heißer concentrirter Schwefelsäure bei dem Erkalten in langen Nadeln (monoklinometrischen Prismen mit Endflächen), die auf einer porösen Unterlage von dem Säureüberschuß getrennt und getrocknet, eine faserige asbestartige Masse bilden; auch durch Erhitzen des Antimonoxys oder Algarothpulvers mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Verjagen des Säureüberschusses wird es erhalten. Dieses Salz ist dasjenige, welchem Peligot (3) die Formel  $\text{SbO}_3, 4\text{SO}_3$  beigelegt hat. — Kocht man Antimonoxyd einige Zeit mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt wurde, so klärt sich die Mischung bei einer bestimmten Concentration der Säure, indem sich ein schweres sandiges Pulver abscheidet, das unter dem Mikroskop aus flachen Prismen und regulären Octaëdern bestehend erscheint, von welchen die ersteren bei weiterem Erhitzen verschwinden. Die Octaëder bestehen aus dem Salz  $\text{SbO}_3, 2\text{SO}_3$ ; sie entstehen ausschließlic, wenn das specif. Gewicht der Schwefelsäure etwas über 1,6 beträgt.

(1) Sill. Am. J. [2] XLV, 78; Zeitschr. Chem. 1868, 586; J. pr. Chem. CVI, 134; Bull. soc. chim. [2] XI, 228. — (2) L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., II, 781. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 426.

Das in Prismen krystallisirende Salz hat die Formel  $3\text{SbO}_3, 5\text{SO}_3 + \text{HO}$  ( $= 2[\text{SbO}_3, 2\text{SO}_3] + \text{SbO}_3, \text{SO}_3 + \text{HO}$ ); es bildet sich mit einer Säure vom specif. Gewicht 1,554. Aus der Mutterlauge dieser Prismen schied sich bei mehrwöchentlichem Stehen an der Luft ein aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver ab, welches annähernd der Formel  $\text{SbO}_3, \text{SO}_3 + \text{HO}$  entsprach. Das schon von Brandes und Peligot beschriebene sechstel-schwefels. Salz,  $2\text{SbO}_3, \text{SO}_3$ , wird aus diesem neutralen Salz oder dessen Lösung in verdünnter Schwefelsäure durch Wasser abgeschieden, aus dem festen Salz in Nadeln, aus der Lösung als amorpher, allmählig krystallinisch werdender Niederschlag von der Formel  $2\text{SbO}_3, \text{SO}_3 + \text{HO}$ . Im krystallinischen Zustand wird es durch kochendes Wasser nur sehr langsam zersetzt.

Schwefels.  
Antimon-  
oxyd.

Méhu (1) theilte Seine Erfahrungen über die Darstellung des officinellen Kermes mit.

Kermes.

Krystallisirtes Antimonoxychlorür,  $\text{Sb}\theta\text{Cl}$ , bildet sich, nach L. Schaeffer (2), wenn gleiche Molecule Antimonchlorür und absoluter Alkohol im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf  $160^\circ$  erhitzt werden. Die Krystalle sind in Alkohol und Aether unlöslich und werden durch kochendes Wasser unter Abscheidung von Algarothpulver und Salzsäure zersetzt. Ihre Bildung erfolgt in zwei Phasen, entsprechend den Gleichungen: I.  $\text{SbCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\theta = \text{Sb}(\theta\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2 + \text{HCl}$ ; II.  $\text{Sb}(\theta\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2 = \text{Sb}\theta\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ . Wendet man auf 1 Mol. Antimonchlorür 3 Mol. Alkohol an, so bleibt neben unverändertem Antimonchlorür eine Verbindung von Oxychlorür mit Antimonoxyd in monoklinometrischen, nahezu rechtwinkligen Prismen mit augitischer Zuspitzung zurück, welche durch Waschen mit Alkohol

Antimonox-  
chlorür.

(1) J. pharm. [4] VIII, 99. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 135; Zeitschr. Chem. 1868, 506; Chem. Centr. 1869, 256; Bull. soc. chim. [2] X, 453.

isolirt werden können und deren Zusammensetzung der Formel des Algarothpulvers,  $2\text{Sb}\Theta\text{Cl} + \text{Sb}_2\Theta_3$ , entspricht. Die Bildung des in diese Verbindung eingehenden Antimon-oxyds erfolgt nach Schaeffer's Annahme gemäß den Gleichungen: I.  $\text{Sb}\Theta\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\Theta = \text{Sb}\Theta(\Theta\text{C}_2\text{H}_5) + \text{HCl}$ ; II.  $\text{Sb}\Theta(\Theta\text{C}_2\text{H}_5) + \text{Sb}\Theta\text{Cl} = \text{Sb}_2\Theta_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ .

**Wismuth.** Nach M. A. Adriaansz (1) geht ein Arsengehalt des Wismuths bei der Fällung der salpeters. Lösung mit Wasser als arsens. Wismuthoxyd in den ersten Niederschlag über und kann daher, wenn er nicht zu groß ist, bei der Darstellung des officinellen basisch-salpeters. Wismuthoxyds durch vorsichtigen Zusatz von wenig Wasser zur salpeters. Lösung bis zur beginnenden Fällung, und Stehenlassen während einiger Zeit abgeschieden werden. Vgl. S. 235.

**Zink.** Zur Reinigung von arsenhaltigem Zink bringt J. W. Gunning (2) das granulirte Metall mit Lagen einer Mischung von gepulvertem Schwefel und Soda geschichtet in einen Tiegel, erhitzt zum Schmelzen und unterhält dasselbe unter Umrühren, bis eine abgewaschene Probe sich arsenfrei zeigt, was bei sehr reichlichem Arsengehalt rascher erfolgt, wenn das Metall nach einiger Zeit ausgegossen und einer wiederholten gleichen Behandlung unterworfen wird. Das gereinigte, von der Schlacke getrennte Metall ist schließlich, um Spuren von eingemengtem Schwefel oder Schwefelnatrium zu beseitigen, unter Zusatz von etwas Bleiglätte umzuschmelzen (die geringe Menge von Blei, die es hierbei aufnehmen kann, ist wenigstens für die Anwendung zur Entwicklung von Wasserstoff ohne Nachtheil). Mit  $\frac{1}{12}$  seines Gewichtes Arsen versetztes Zink war bei Gunning's Versuchen nach viermaligem Schmelzen ganz rein.

(1) Scheikundige Bijdragen uit het Laboratorium van het Athenaeum illustre te Amsterdam. Deel I, 111. — (2) Scheikundige Bijdragen uit het Laboratorium van het Athenaeum illustre te Amsterdam. Deel I, 118.

Zur Darstellung von Phosphorzink leitet Proust (1) Phosphorwasserstoff mittelst eines Stromes von Stickstoff über glühendes Zink. Der Stickstoff wird durch Erhitzen von salpetrigs. Ammoniak entwickelt und tritt in eine dreihalsige Woulfe'sche Flasche, welche verdünnte Salzsäure enthält und in welche man durch eine weite, in die mittlere Tubulatur eingesetzte Glasröhre nach und nach Phosphorcalcium einträgt; das gewaschene Gasgemenge strömt dann in eine zum Glühen erhitzte Porcellanröhre, in welche ein Schiffchen mit Zink eingeschoben ist. Ueber die Eigenschaften der so erhaltenen Verbindung ist Nichts angegeben (2).

Phosphor-  
zink.

A. Souchay (3) hat die Zusammensetzung des (aus schwefels. Zinkoxyd durch Schwefelammonium) gefällten Schwefelzinks (4) untersucht. Der im Exsiccator getrocknete Niederschlag hat die Formel  $3\text{ZnS}, 2\text{HO}$ ; bei  $100^\circ$  im Wasserstoffstrome getrocknet hinterläßt er das Hydrat  $2\text{ZnS}, \text{HO}$ ; bei  $150^\circ$  das Hydrat  $4\text{ZnS}, \text{HO}$ .

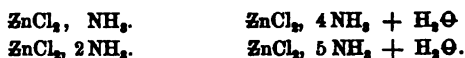
Schwefel-  
zink.

Eine neue Verbindung von Chlorzink mit Ammoniak, von der Formel  $\text{ZnCl}_2, 5\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , wird nach E. Divers (5) erhalten, indem man festes Chlorzink allmählig unter guter Abkühlung in starke Ammoniakflüssigkeit einträgt und zuletzt, wenn die Lösung nur noch langsam erfolgt, Ammoniakgas einleitet. Sobald sich in der Kälte ein erheblicher krystallinischer Niederschlag gebildet hat, verschleift man das Gefäß, erwärmt gelinde bis zur Lösung und überläßt dann dem Erkalten, wo die neue Verbindung in regulären Octaëdern mit treppenartig ausgehöhlten Flächen auskry-

Chlorzink-  
Ammoniak.

(1) Aus den Verhandlungen der Pariser Société de thérapeutique von 1868 in N. Repert. Pharm. XVIII, 290. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 247; f. 1856, 285; f. 1861, 116; f. 1866, 220. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VII, 79; Zeitschr. Chem. 1868, 600; Bull. soc. chim. [2] XI, 138. — (4) Vgl. L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., III, 18. — (5) Chem. News XVIII, 13; Zeitschr. Chem. 1868, 672; J. pr. Chem. CV, 316; Bull. soc. chim. [2] XI, 140.

stallisirt. Die Krystalle geben an der Luft sogleich Ammoniak aus, werden feucht und wie zerfressen und zerfließen zuletzt. Sie sind leicht in Wasser und noch leichter (unter Zersetzung) in einer Lösung von Chlorzink löslich. Man kennt demnach bis jetzt die folgenden Verbindungen von Chlorzink mit Ammoniak (1):



Indium.

R. Böttger (2) empfiehlt zur Gewinnung des Indiums aus dem schlammigen, bei der Behandlung des Freiburger Zinks mit roher Salzsäure bleibenden Rückstande, welcher neben Indium, Blei und Kupfer auch Zinn, Cadmium, Eisen, Zink und Arsen enthält, das folgende Verfahren. Man übergießt die Masse mit einer hinreichenden Menge reiner Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, erwärmt bis zum Aufhören der Entwicklung salpetriger Dämpfe, setzt dem weißen Schlamm überschüssige Schwefelsäure zu, erhitzt einige Zeit, verdünnt mit vielem Wasser und läßt erkalten. Man filtrirt nun durch ein doppeltes Filter, fällt das stark saure Filtrat durch Schwefelwasserstoff, erhitzt die Mischung, um das Schwefelindium, welches stets ebenfalls theilweise gefällt wird, wieder zu lösen und filtrirt nach dem Erkalten. Das Filtrat übersättigt man mit Ammoniak, wascht den aus Eisenoxyd, Bleioxyd und Indiumoxyd (3) bestehenden Niederschlag sorgfältig aus, nimmt denselben in verdünnter Schwefelsäure wieder auf und fällt das Indium durch reines Zink metallisch aus. Von einem etwaigen geringen Eisengehalt kann es durch nochmaliges Lösen in Salzsäure und

(1) Vgl. L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., III, 39 und Jahresber. f. 1853, 366; f. 1857, 217. — (2) Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M., f. 1867 bis 1868, S. 59; J. pr. Chem. CVII, 39; Zeitschr. Chem. 1869, 468; N. Repert. Pharm. XVIII, 428. — (3) Nach Böttger wahrscheinlich Indiumoxyd-Ammoniak, da der Niederschlag auch nach dem sorgfältigsten Waschen und dem Trocknen bei 100° noch Ammoniak enthält.

Fällen mit Zink befreit, und der reducirte Schwamm durch Indium.  
Malaxiren in heißem Wasser, Pressen zwischen Filtrirpapier im Schraubstock und schließliches Schmelzen in Cyankalium compact erhalten werden.

R. E. Meyer (1) hat eine Zusammenstellung der für das Indium (2) bis jetzt gewonnenen Thatsachen gegeben und die Kenntniss dieses Metalls durch eigene Untersuchungen, welche sich auf die Reindarstellung des Indiumoxyds, das analytische Verhalten desselben und die Eigenschaften einiger seiner Salze beziehen, erweitert. — Bei der Darstellung des Indiumoxyds gelingt die Abscheidung der letzten Spuren von Blei und Eisen nach dem von Winkler (3) beschriebenen Verfahren nicht vollständig. Zweckmäßiger ist nach Meyer die folgende Methode, welche auf dem S. 244 beschriebenen Verhalten der Indiumsalze zu Cyankalium beruht. Man versetzt die schwefels. Indiumlösung, aus welcher bereits der größte Theil des Eisens entfernt ist, mit Cyankalium bis zur Wiederauflösung des entstehenden voluminösen Niederschlags, verdünnt mit Wasser auf das zehnfache Volum und erhitzt zum Sieden, wodurch alles Indium als reines Oxydhydrat in der Form eines schweren amorphen leicht auszuwaschenden Niederschlags gefällt wird, während das Eisen als Ferrocyankalium in Lösung bleibt (war die Lösung nicht genügend verdünnt, so erscheint der Niederschlag durch Zersetzungsproducte der Blausäure braun gefärbt). Auch wenn der durch Cyankalium gefällte Niederschlag sich im Ueberschuss desselben in der Kälte nicht löst, was zuweilen (in Folge mangelhafter Beschaffenheit des Cyankaliums, wie Meyer annimmt) stattfindet, wird dennoch durch

(1) In Seiner Schrift: Das Indium. Leipzig 1868. Im Ausz. Ann. Chem. Pharm. CL, 137; vorläufige Anzeige Zeitschr. Chem. 1868, 150, 429; Bull. soc. chim. [2] X, 18, 360. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1863, 236; f. 1864, 240; f. 1865, 230; f. 1866, 222; f. 1867, 260. — (3) Jahresber. f. 1865, 232.



**Indium.** Kochen der verdünnten Mischung das Indiumoxyd rein abgeschieden. Ein spurweiser Bleigehalt, welcher dem so gereinigten Oxyd hartnäckig anhaftet, läßt sich nur beseitigen, indem man dasselbe in Schwefelsäure löst, den Ueberschuß der Säure durch Verdampfen entfernt und das schwefels. Salz unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure mit Weingeist behandelt, welcher das schwefels. Indiumoxyd unter Zurücklassung des schwefels. Bleioxyds aufnimmt. — Unter den Indiumsalzen ist nur das essigsaure gut krystallisirbar und zur Reinigung durch Umkrystallisiren geeignet. Man erhält es durch Auflösen des kalt gefällten und mit kaltem Wasser gewaschenen Oxydhydrats in Eisessig und Verdampfen der Lösung bis zur beginnenden Krystallisation, worauf das Salz in büschelförmig gruppirten seideglänzenden Nadeln anschießt. Das Umkrystallisiren kann nur durch abermaliges Auflösen in Eisessig und Verdampfen geschehen, da neutrale oder verdünnte saure Lösungen durch Erhitzen zersetzt werden. — **Indiumverbindungen.** Von den Verbindungen des Indiums hat Meyer außer den bereits bekannten noch die folgenden untersucht. *Jodindium*,  $\text{InJ}_2$  (1), wird durch Erwärmen von metallischem Indium mit etwas mehr als der äquivalenten Menge von Jod in einer Atmosphäre von trockener Kohlensäure und Abdestilliren des überschüssigen Jods als gelbe hygroscopische Substanz erhalten, welche leicht zu einer dunkelbraunrothen Flüssigkeit schmilzt, schwierig destillirbar ist und beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das in derselben Weise darzustellende *Bromindium*,  $\text{InBr}_2$ , ist weiß, krystallinisch und leichtflüchtig. Für das *schwefels. Indiumoxyd* bestätigt Meyer die Angaben von Winkler (2). Nur einmal erhielt Er durch längeres Stehenlassen der sauren Mutterlauge im Exsiccator eine eingetrocknete weiße Krystallmasse, welche jedoch ein Gemenge von neutralem

(1)  $\text{In} = 75,6$ . — Jahresber. f. 1867, 263. — (2) Jahresber. f. 1867, 206.

und saurem Salz zu sein schien. Das durch stärkeres Erhitzen gebildete basische unlösliche Salz wird durch Waschen mit warmem Wasser zersetzt. *Chroms. Indiumoxyd.* Das neutrale Salz ist ein unlöslicher Niederschlag; das saure bleibt nach dem Verdampfen der Lösung im Exsiccator als unkrystallisirbarer Syrup zurück. *Ameisens. Indiumoxyd* wird durch Eindampfen einer Lösung von Indiumoxydhydrat in Ameisensäure in kleinen sehr löslichen Krystallen erhalten. *Essigs. Indiumoxyd*, in der S. 242 angegebenen Weise dargestellt, bildet eine filzige weiße, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Krystallmasse, ist aber so leicht zersetzbar, daß es nicht von constanter Zusammensetzung erhalten wird. *Weins. Indiumoxyd.* Indiumoxydhydrat löst sich in einer kalten Weinsäurelösung schwierig. Da die Lösung in der Siedehitze einen flockigen Niederschlag abscheidet, welcher in der Kälte wieder verschwindet, so trägt man zur Darstellung einer neutralen Lösung am besten das Oxydhydrat in kochende wässrige Weinsäure bis zur Bildung eines starken Niederschlags ein und filtrirt die erkaltete geklärte Flüssigkeit. Im Vacuum verdunstet hinterläßt sie eine unkrystallisirbare Gallerte. Die Lösung wird durch Ammoniak nicht gefällt und bleibt bei Gegenwart desselben auch in der Siedehitze klar.

**Doppelsalze.** *Schwefels. Indiumoxydkali* scheint aus einer gemischten Lösung der beiden einfachen Sulfate zu krystallisiren, wurde aber nicht von constanter Zusammensetzung erhalten. *Chlorindium - Chlorammonium*,  $3\text{InCl}_2, 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , schießt bei dem Verdampfen einer salzs. Lösung gleicher Aequivalente von Indiumoxyd und Chlorammonium in kleinen glänzenden luftbeständigen und leichtlöslichen Krystallen an. Aus einer Lösung äquivalenter Mengen von Chlorkalium und Indiumchlortür krystallisiren zuerst Würfel von Chlorkalium, später *Chlorindium-Chlorkalium*,  $\text{InCl}_2, 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ , immer mit mehr oder weniger Chlorkalium gemischt. Das Salz schießt in dünnen Tafeln an, welche sich allmählig in achtseitige Säulen

Indium-  
bindungen.

umwandeln und nach Groth's Bestimmung mit der Combination  $\infty P \cdot \infty P \infty OP$  und untergeordnet auch  $P$  dem quadratischen System angehören (es ist das Axenverhältniß  $a : c = 1 : 0,8196$ ; die Neigung von  $P : OP = 180^{\circ}47'$ ;  $P : \infty P = 139^{\circ}25'$ ). Das in gleicher Weise zu erhaltende *Chlorindium-Chlorlithium* krystallisirt in büschelförmig gruppirten sehr zerfließlichen Nadeln. *Cyanindium-Cyankalium* bildet sich, wenn eine Indiumlösung mit Cyankalium bis zum Verschwinden des anfänglich entstehenden Niederschlags versetzt wird, läßt sich aber nicht in fester Form erhalten, da bei dem Verdampfen der Lösung alles Indium als Oxydhydrat gefällt wird. — Bezüglich des analytischen Verhaltens des Indiums macht Meyer folgende Angaben (1). Das durch Kali- oder Natronlauge aus Indiumlösungen gefällte Oxydhydrat ist im Ueberschuß derselben nicht unlöslich, scheidet sich aber aus der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur bald und in der Siedehitze oder auf Zusatz von Chlorammonium augenblicklich wieder aus. Der weißse Niederschlag, welchen Schwefelammonium in Indiumlösungen erzeugt, wird bei der Behandlung mit verdünnten Säuren, bevor er sich löst, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in gelbes Schwefelindium verwandelt und geht auch beim Trocknen unter fortwährender Ausgabe von Schwefelwasserstoff in gelbes Schwefelindium über, er scheint demnach Schwefelwasserstoff-Schwefelindium zu sein. Dieser Niederschlag löst sich in gelbem Schwefelammonium nicht nur in der Siedehitze, sondern auch in kleineren Mengen bei gewöhnlicher Temperatur; auch in farblosem Schwefelammonium ist er nicht ganz unlöslich. Schwefelkalium fällt aus schwach sauren Lösungen gelbes Schwefelindium, das von einem Ueberschuß des Fällungsmittels zu einer farblosen Lösung aufgenommen wird, welche auch in der Siedehitze klar bleibt und erst an der

(1) Diese finden sich auch Zeitschr. anal. Chem. VII, 252.

Luft allmählig Schwefelindium abscheidet. Essigsäure verändert diese Lösung nicht, Salzsäure fällt daraus zuerst gelbes Schwefelindium, das sich in überschüssiger Säure leicht löst, schweflige Säure fällt weißes Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall, gemengt mit Schwefel. Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium fällt aus den Indiumlösungen Schwefelwasserstoff-Schwefelindium, unlöslich im Ueberschuß des Fällungsmittels. Blausäure verändert die essigs. Indiumlösung nicht. Cyankalium zeigt das S. 244 angegebene Verhalten, die stark verdünnte Lösung des Doppelsalzes trübt sich schon in der Kälte nach einiger Zeit. — Die Bestimmung des Indiums geschieht am besten durch Fällung des Oxyds mittelst Ammoniak, Auswaschen, Auflösen in heißer verdünnter Salpetersäure, Verdampfen und Wägen des geglühten Rückstandes. Das geglühte Oxyd ist nicht hygroscopisch und nimmt auch bei längerem Verweilen in feuchter Kohlensäure nur unerheblich an Gewicht zu. Glühen des gefällten Oxyds ist bei genauen Bestimmungen wegen des Verlustes beim Verbrennen des Filters, und Fällen durch Schwefelammonium wegen der Löslichkeit des Schwefelindiums zu vermeiden. — Die analytische Scheidung des Indiums von Eisen gelingt nur nach dem folgenden Verfahren vollkommen. Die geglühten Oxyde werden zusammen gewogen, in schwefels. Lösung übergeführt (bei Gegenwart von viel Eisen am besten durch Schmelzen mit saurem schwefels. Kali), die Lösung in der Siedehitze annähernd durch kohlens. Natron neutralisirt, die freie Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben und die vollständig erkaltete Lösung dann mit Cyankalium bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Man verdünnt nun die (durch Bildung von Ferridcyankalium) roth gefärbte Lösung auf das zehnfache Volum, erhitzt zum Sieden (wobei das Ferridcyankalium durch das überschüssige Cyankalium zu Ferrocyanalium reducirt wird) und verfährt mit dem gefällten Oxyd weiter in der angegebenen Weise. In dem vom Indiumoxyd getrennten Filtrat kann, bei Anwendung von

Indiumver-  
bindungen.

eisenfreiem Cyankalium, das Eisen nach dem Verdampfen mit concentrirter Schwefelsäure bestimmt werden.

Cadmium.  
Schwefels.  
Cadmium-  
oxyd-Kali.

Nach C. v. Hauer (1) krystallisiren die schwefels. Doppelsalze des Cadmiumoxyds mit Kali und Ammoniak nicht nur mit 6 Aeq. Wasser, sondern auch, wiewohl schwieriger, mit 2 oder  $1\frac{1}{3}$  Aequivalenten. Eine neutrale Lösung gleicher Aequivalente von schwefels. Kali und -Cadmiumoxyd giebt, wenn sie bis zu einem bestimmten Concentrationsgrad verdampft wird, beim Erkalten schuppen- oder tafelförmige kleine Kystalle von triklinometrischem Habitus, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{CdO}, \text{SO}_3 + 2\text{HO}$  entspricht. Das Salz verwittert an der Luft langsam und geht unter Verlust von etwa 2 pC. Wasser in das Hydrat  $2[\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{CdO}, \text{SO}_3] + 3\text{HO}$  über. Dieses letztere bildet sich auch bei dem freiwilligen Verdunsten der Lösung und krystallisiert in gut ausgebildeten durchsichtigen und luftbeständigen monoklinometrischen Prismen, die sich zu bedeutender Gröfse heranziehen lassen. Sie zeigen die Combination  $\infty P \infty . P \infty . (P \infty) . \infty P . \frac{1}{3} P . \frac{1}{3} P$ , von welchen Flächen die des Prisma's  $\infty P$  gestreift sind, die übrigen aber lebhaften Glanz besitzen. — A. Krenner (2) hat diese beiden Salze krystallographisch untersucht.

Zinn.

J. Fritzsche (3) hat beobachtet, dafs Blöcke von Bankazinn, welche in dem kalten Winter von 1867 bis 1868 zu Petersburg der freien Luft ausgesetzt waren, unter Aufblähen ihrer Masse eine stänglig-krystallinische Structur angenommen hatten und theilweise in Bruchstücke von derselben Beschaffenheit, theilweise zu einem körnig-krystallinischen Pulver zerfallen waren. Die im Innern ge-

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 176; Zeitschr. Chem. 1868, 528. —

(2) In derselben Abhandlung. — (3) Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 1869, 112; Pogg. Ann. CXXXVI, 176; Dingl. pol. J. CXCI, 171; Compt. rend. LXVII, 1106; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 207.

bildeten Hohlräume zeigten sich mit einem metallglänzenden Häutchen überzogen, während die krystallinischen Gebilde selbst matt erschienen.

Nach F. Muck (1) geben Bleilösungen, die mit einer genügenden Menge von Salpetersäure angesäuert wurden, beim Einleiten von Schwefelwasserstoff sogleich einen schweren, gepulvertem Bleiglanz ähnlichen, aus mikroskopischen Würfeln bestehenden Niederschlag von Schwefelblei. Eine Lösung von 3 Grm. salpeters. Blei in 250 CC. 10procentiger Salpetersäure gab bei 15° Würfel von 0,019 MM., bei 40 bis 90° von 0,025 bis 0,028 MM. Seite. Aus einer in denselben Verhältnissen aber mit 1procentiger Salpetersäure bereiteten Lösung wurde zuerst ein körniger oder amorpher Niederschlag, und erst später, nachdem die Menge der freien Säure im Verhältniß zum Bleisalz gestiegen war, ein krystallinischer Niederschlag gefällt. Mit Essigsäure stark angesäuerte Bleilösungen geben dagegen mit Schwefelwasserstoff immer einen amorphen Niederschlag und auch die schillernde Haut, welche sich bei der Fällung neutraler oder schwach saurer Bleilösungen bildet und getrocknet glänzende Flitter darstellt, ist nicht krystallinisch. — Nach einer Beobachtung von Cl. Fl. Flach, welche Muck mittheilt, bildeten sich auch bei längerem Contact von Stängenschwefel mit einer Lösung von Bleioxyd in Aetzkali neben amorphem Schwefelblei gröfsere, mit blofssem Auge erkennbare Würfel dieser Verbindung.

Blei.  
Schwefelblei.

J. W. Gunning (2) fand zur Extraction des Thalliums aus einem zerfliefslichen, zum grofsen Theile aus arseniger und Arsensäure nebst Eisen- und Bleioxyd be-

Thallium.

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 241; Bull. soc. chim. [2] X, [287. —

2) Aus Scheikundige bijdragen uit het Laboratorium van het Athenaeum illustre te Amsterdam I, 95 in Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles III, 86; Zeitschr. Chem. 1868, 370; Zeitschr. anal. Chem. VII, 490; J. pr. Chem. CV, 343; Bull. soc. chim. [2] X, 359; Chem. News XVII, 138.

Thallium. stehenden Thalliumflugstaub die bisher vorgeschlagenen Methoden weniger zweckmässig als die folgende, welche auf der Zersetzung durch Phosphorsäure beruht. Der Flugstaub wird mit einer Mischung von Knochenasche, Schwefelsäure und Wasser längere Zeit erwärmt, die Masse colirt, der Rückstand nochmals in gleicher Weise behandelt und die vereinigten Auszüge durch Salzsäure gefällt. Das Filtrat, welches noch Thallium, z. Th. als Thalliumchlorür, z. Th. in der Form von Thalliumoxydsalzen enthält, wird mit schweflig. Natron versetzt, theilweise durch kohlens. Natron neutralisirt und das Thallium dann als Jodür gefällt. — Zur Darstellung reiner Thalliumsalze aus dem rohen Chlorür hält Gunning die vorläufige Umwandlung in Thalliumtrioxyd für den zweckmässigsten Weg. Man trägt das Chlorür nach und nach in eine Lösung von kohlens. Natron ein, in welche man einen raschen Chlorstrom einleitet, mit der Vorsicht, die Flüssigkeit immer alkalisch zu erhalten und bei reichlicheren Mengen von Chlorthallium zeitweilig frische Sodalösung zuzusetzen. Die Umwandlung erfolgt rasch und vollständig. Das Trioxyd wird sorgfältig gewaschen, in Wasser vertheilt und durch Einleiten von schwefliger Säure zu schwefels. Thalliumoxydul reducirt. Die Lösung giebt bei langsamem Verdunsten an der Luft oder über Schwefelsäure sogleich reine Krystalle. — Das aus Flugstaub dargestellte rohe Thalliumchlorür enthält, nach Gunning, auch wenn es aus einer verdünnten Lösung gefällt wurde, immer Arsen in der Form von mechanisch mit niedrigerissem arsens. Thalliumtrioxyd. Wird die Lösung desselben oder auch der rohe Auszug des Flugstaubs mit Schwefelwasserstoff behandelt, so fällt ein rothgelber Niederschlag, der schon von Böttger beobachtet wurde und nach Demselben auch entsteht, wenn die Lösung eines Thalliumtrioxydsalzes mit einer ungenügenden Menge von unterschweflig. Natron versetzt wird (1). Nach Gunning zer-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 250. Böttger hielt diesen Niederschlag für ein höheres Thalliumsulfid. Vgl. auch Jahresber. f. 1867, 377.

fällt dieser Niederschlag durch bloßes Erhitzen in Schwefelarsen, das sich (z. Th. als arsenige Säure) verflüchtigt, und schwarzes Thalliumsulfür, das im Rückstand bleibt; durch Ammoniak und fixe Alkalien wird demselben ebenfalls Schwefelarsen entzogen. Derselbe Niederschlag bildet sich ferner, wenn eine neutrale oder saure Lösung eines Thalliumoxydulsalzes mit arseniger Säure versetzt und dann durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, oder wenn man eine ammoniakalische Lösung von Dreifach-Schwefelarsen einer ammoniakalischen Lösung eines Thalliumoxydulsalzes zusetzt. Nach Analysen von Adriaansz besteht derselbe, wenn er aus sauren Lösungen, die überschüssiges Thallium enthalten, gefällt wurde, aus gleichen Moleculen Schwefelarsen und Schwefelthallium,  $As_4S_3$ ,  $Tl_2S$ . Leitet man in eine Auflösung, welche arsenige Säure und schwefels. Thalliumoxydul in dem für die Bildung dieses Niederschlages erforderlichen Verhältniß enthält, Schwefelwasserstoff, so wird neben der ganzen Menge des Arsens nur ein Theil des Thalliums gefällt und selbst bei bedeutendem Ueberschuß von Arsen bleibt Thallium gelöst. Setzt man der Lösung wieder arsenige Säure zu, so fällt abermals ein thalliumhaltiger Niederschlag, und bei fortgesetzter Wiederholung derselben Behandlung wird zuletzt alles Thallium als Schwefelthallium abgeschieden. Alle diese Niederschläge haben dieselbe Farbe. Gunning nimmt an, daß dieselben aus einer molecularen Verbindung von Dreifach-Schwefelarsen mit einem krystallinischen rothen Einfach-Schwefelthallium bestehen, welches letztere nur bei Gegenwart von Arsen gebildet werde. Räthselhaft bleibt dabei, warum die Wirkung des Arsens sich immer nur auf einen sehr kleinen Theil des Thalliums erstreckt. — Lösungen von Thalliumtrioxydsalzen geben mit Schwefelwasserstoff einen sehr vergänglichen rothbraunen Niederschlag, welcher unter Abscheidung von Schwefel rasch verschwindet. — Aus dem angegebenen Verhalten folgt, daß Arsen



**Thallium.** von Thallium nicht durch Schwefelwasserstoff geschieden werden kann.

Auch H. Flemming (1) hat Beiträge zur Geschichte des Thalliums geliefert. Geschmolzenes Thallium verändert sich nach ihm in Stickstoff eben so wenig als in Kohlensäure, selbst wenn die Temperatur bis zum Erweichen des Glases gesteigert wird; es überzieht sich auch in Phosphordampf nur mit einer sehr dünnen Schicht einer blasigen schwärzlichen Masse. Thalliumoxydul und -trioxyd werden durch Kohlenoxyd in der Glühhitze reducirt. Die Lösungen der Thalliumoxydulsalze wirken auf Phosphor nicht ein; in der des Oxydulhydrates überzieht sich der Phosphor mit einem schwarzen, in der Hitze Metallglanz annehmenden, in verdünnter Schwefelsäure langsam löslichen Ueberzug (Thallium?). Beim Erhitzen von Phosphor mit der Lösung des Oxydulhydrates in geschlossenen Röhren scheidet sich unter schwacher Entwicklung von Phosphorwasserstoff eine schwarze Masse ab, während weißliche Kryställchen sich in der Röhre ansetzen und phosphorige Säure in Lösung geht (die Untersuchung der schwarzen Substanz führte zu keinem bestimmten Resultat). — *Wolframs. Thalliumoxydul*,  $\text{TlO}$ ,  $\text{WO}_3$ . Durch kalte Fällung der Lösung des kohlens. Thalliumoxyduls mit wolframs. Natron ( $\text{NaO}$ ,  $\text{WO}_3 + 2\text{HO}$ ) erhält man einen amorphen Niederschlag, der ein Gemenge des neutralen Salzes mit freier Wolframsäure zu sein scheint (die gefundene Zusammensetzung entsprach der Formel  $4\text{TlO}$ ,  $5\text{WO}_3$ ). Eine Lösung von kohlens. Natron nimmt denselben in der Siedehitze auf und scheidet beim Erkalten die krystallisirte Verbindung ab. Die letztere entsteht auch bei dem Vermischen siedender Lösungen eines Thalliumoxydulsalzes und wolframs. Natrons, so wie wenn Wolframsäure längere Zeit mit einer Lösung von kohlens. Thallium-

**Thallium-säure.**

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. IV, 33; Zeitschr. Chem. 1868, 292; Bull. soc. chim. [2] X, 285.

oxydul gekocht und die Flüssigkeit heiß filtrirt wird, und unter Abscheidung von Wolframsäure, wenn man heiße Lösungen von kohlens. Thalliumoxydul und saurem wolframs. Natron mischt. Es bildet mikroskopische, sechsseitige, stark lichtbrechende, wasserfreie Blättchen, die in Wasser sehr schwer löslich sind. Das auf gleiche Weise zu erhaltende neutrale molybdäns. Thalliumoxydul,  $\text{TlO}$ ,  $\text{MoO}_3$ , ist dem wolframs. Salz im Ansehen und in seinen Eigenschaften ähnlich. Durch Zusatz von zweifach-molybdäns. Natron zu einer verdünnten siedenden Auflösung von kohlens. Thalliumoxydul wird ein weißer, mit wenigen Krystallen gemengter Niederschlag gefällt, der ein Gemenge zu sein scheint (auf 8 Aeq. Thalliumoxydul 11 Aeq. Molybdänsäure enthält); aus der Lösung desselben in vielem siedendem Wasser scheidet sich auf weiteren Zusatz von molybdäns. Natron ein gelber Niederschlag von der Zusammensetzung  $3\text{TlO}$ ,  $8\text{MoO}_3$  ab. Alle diese Salze sind wasserfrei. *Kiesels. Thalliumoxydul.* Eine Lösung von Thalliumoxydulhydrat nimmt bei längerem Kochen mit überschüssiger gefällter Kieselsäure einen Theil derselben auf (bei einem Versuch auf 100 Th. Thalliumoxydul 4,17 Th. Kieselsäure) und giebt hiernach durch Verdunstung eine weißse krystallinische Masse, in welcher Flemming nach dem Trocknen bei  $150^\circ$  31,1 pC. Kieselsäure und 65,2 pC. Thalliumoxydul (3,7 pC. Verlust) fand, der Formel  $4\text{TlO}$ ,  $9\text{SiO}_2$  entsprechend. Die Lösung wird durch Kohlensäure unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt. Andererseits nimmt eine kochende Lösung von kohlens. Thalliumoxydul Kieselsäure auf und scheidet beim Erkalten einen der angegebenen Verbindung außerlich ähnlichen Niederschlag ab. — Die Bildung des Thalliumtrioxyds durch Einwirkung des electrischen Stromes auf eine Lösung von salpeters. Thalliumoxydul (1) bestätigt Flemming. Er legt über die Stellung des Thal-

Thallium-  
salze.

liums in der Reihe der Metalle zuletzt noch Betrachtungen dar, auf welche wir verweisen.

Lamy und Des Cloizeaux (1) haben die Thalliumsalze einer hauptsächlich auf die physikalischen Eigenschaften derselben gerichteten Revision unterworfen. Wir entnehmen Ihrer Abhandlung, auf die wir bezüglich der optischen und krystallographischen Charakteristik ebenfalls verweisen müssen, zur Ergänzung und theilweisen Berichtigung früherer Angaben das Folgende. — *Kohlens. Thalliumoxydul*,  $\text{TlO}$ ,  $\text{CO}_2$ , krystallisirt aus der kalt gesättigten Lösung des Thalliumoxyduls in Thalliumäthylalkohol (2), die der Luft ausgesetzt bleibt, langsam in diamantglänzenden flächenreichen monoklinometrischen Krystallen (mit der Neigung von  $\infty P : \infty P$  an der Klinodiagonale  $= 71^\circ 26'$ ,  $0P : \infty P \infty = 94^\circ 47'$ ), die in ihrer Form mit denen des kohlens. Bleies und -Kali's keine Analogie haben und gewöhnlich nach der Orthodiagonale oder nach der Hauptaxe verlängert sind. Sie besitzen Spaltbarkeit nach  $0P$  und  $-P\infty$ . Ihr spec. Gewicht beträgt 7,164. Farblos und durchsichtig werden sie nur aus farblosen Lösungen erhalten, in welche Blätter von metallischem Thallium eingetaucht sind. Die mit Kohlensäure übersättigte Lösung giebt bei freiwilliger Verdunstung kein zweifach- oder anderthalbfach-saures Salz. *Phosphors. Thalliumoxydul*,  $2\text{TlO}$ ,  $\text{HO}$ ,  $\text{PO}_5 + \text{HO}$  (3), krystallisirt in glasglänzenden rectangulären Tafeln des rhombischen Systems (es ist  $\infty P : \infty P$  an der Brachydiagonale  $= 94^\circ 4'$ ;  $\infty P : \infty \bar{P} \infty = 137^\circ 2'$ ;  $\bar{P} \infty : \infty \bar{P} \infty = 130^\circ 1'$ ). Das saure Salz,  $\text{TlO}$ ,  $2\text{HO}$ ,  $\text{PO}_5$ , bildet gewöhnlich lange Nadeln, löst sich aber auch durch längeren Contact mit der Flüssigkeit in durchsichtigen monoklinometrischen Krystallen erhalten, die sich von einem Prisma von  $34^\circ 59'$  mit dem schiefen Axenwinkel  $= 88^\circ 16'$  ableiten und nach

(1) Compt. rend. LXVI, 1146; ausführlicher Ann. chim. phys. [4] XVII, 810. — (2) Jahresber. f. 1862, 182; f. 1864, 463. — (3) Jahresber. f. 1865, 246.

$\infty P \infty$  spaltbar sind. Die Dichte beträgt 4,723. *Wasserfreies pyrophosphors. Thalliumoxydul*,  $2 TiO, PO_5$ , krystallisirt ebenfalls in monoklinometrischen Prismen (Neigung von  $\infty P : \infty P = 74^\circ 58'$ ;  $0 P : \infty P \infty = 114^\circ$ ) von Diamantglanz und dem specif. Gewicht 6,786. Das Salz erweicht gegen  $120^\circ$  und schmilzt in hoher Temperatur; das erstarrte Glas bleibt trocken. Durch Wasser wird es theilweise unter Abscheidung von basischem Salz zerlegt. *Gewässertes pyrophosphors. Salz*,  $2 TiO, PO_5 + 2 HO$ , krystallisirt (mit einem kleinen Ueberschufs von Phosphorsäure) aus der Mutterlauge des vorhergehenden in glasglänzenden Tafeln des monoklinometrischen Systems (es ist  $\infty P : \infty P$  an der Klinodiagonale  $= 55^\circ 22'$ ;  $0 P : \infty P \infty = 114^\circ 57'$ ). Es schmilzt unterhalb der Rothglühhitze unter Verlust seines Wassergehaltes; das zurückbleibende Glas wird allmählig feucht. Es ist leichter löslich als das wasserfreie Salz und wird durch vieles Wasser nur unerheblich zersetzt. *Phosphors. Thalliumoxydulammoniak*,  $3 NH_4O, PO_5 + TiO, 2 NH_4O, PO_5$ , krystallisirt aus der zur Syrupdicke verdampften Mutterlauge von der Fällung des basisch-phosphors. Salzes (1) langsam in wasserfreien durchsichtigen quadratischen Prismen, die durch Octaëder zugespitzt und mit dem phosphors. Ammoniak isomorph sind. Sie verändern sich nicht bei  $110^\circ$  und sind sehr leicht löslich in Wasser. *Ferrocyanthallium*,  $FeCy_3Ti_2 + 2HO$ , krystallisirt in gelben, triklinometrischen, nach der Basis spaltbaren Prismen, die an der Luft ihre Durchsichtigkeit verlieren. Es giebt seinen Wassergehalt schon bei  $60^\circ$  ab und wird in der Glühhitze unter Reduction von Thallium zersetzt. 100 Th. Wasser lösen 0,37 Th. bei  $18^\circ$  und 3,93 Th. bei  $101^\circ$ . Gegenwart von Ferrocyankalium erhöht die Löslichkeit. Bezüglich des sauren weins. *Thalliumoxyduls* bestätigen Lamy und Des Cloizeaux v. Lang's Angaben (2).

Thallium-  
salze.

Es hat das specif. Gewicht 3,496 und löst sich bei 15° in 122 Th., bei 101° in 6 Th. Wasser. Das *neutrale Salz*,  $2\text{TlO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + \text{HO}$ , durch Zusatz von kohlens. Thalliumoxydul zu einer kochenden Weinsäurelösung bis zur alkalischen Reaction und langsames Verdunsten zu erhalten, krystallisirt in schönen, durchsichtigen, glänzenden, monoklinometrischen Prismen ( $\infty\text{P} : \infty\text{P} \infty$  an der Klinodiagonale  $= 110^\circ 30'$ ;  $0\text{P} : \infty\text{P} \infty = 110^\circ 23'$ ), die nach der Basis spaltbar sind. Sie sind mit dem weins. Kali und Ammoniak nicht isomorph. Ihr specif. Gewicht ist  $= 4,658$ . Sie sind luftbeständig, verlieren bei 100° das Krystallwasser und lösen sich bei 15° in ihrem fünffachen Gewicht Wasser, in der Siedehitze in weniger als  $\frac{1}{10}$ . *Weins. Natron-Thalliumoxydul*,  $\text{NaO}, \text{TlO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 8\text{HO}$ , wird wie das gewöhnliche Seignettesalz, mit welchem es isomorph ist, erhalten und krystallisirt mit ausnehmender Leichtigkeit in großen durchsichtigen Prismen, welche das specif. Gewicht 2,580 haben, an der Luft verwittern und sich bei 20° in der Hälfte ihres Gewichtes Wasser lösen. In der Lösung zerfällt das Salz leicht. Ueberläßt man dieselbe der freiwilligen Verdunstung, so scheidet sich häufig eine strahligkrystallinische Masse von neutralem weins. Natron und, in diese eingebettet, ein neues Doppelsalz von der Formel  $\text{NaO}, \text{TlO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 2\text{TlO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$  ab. Das letztere krystallisirt in glänzenden rhombischen Prismen, deren Grundform von der des Seignettesalzes verschieden ist (Neigung von  $\infty\text{P} : \infty\text{P} = 98^\circ 40'$ ;  $\infty\text{P} : \infty\bar{\text{P}} \infty = 139^\circ 20'$ ;  $\infty\text{P} : \text{P} = 131^\circ 24'$ ). Sie haben das specif. Gewicht 4,145, verändern sich weder an der Luft, noch bei 120° und werden durch Wiederauflösen in Wasser unter theilweiser Abscheidung des neutralen weins. Thalliumoxyduls zersetzt. *Weins. Antimonoxyd-Thalliumoxydul*,  $\text{SbO}_3, \text{TlO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 2\text{HO}$ , wird in größeren durchsichtigen Krystallen erhalten, wenn das pulverige Salz (1) längere Zeit mit der

kalt gesättigten Lösung in Berührung bleibt. Die Krystalle (rhombische, durch zwei Octaëder zugespitzte Prismen) sind trotz des abweichenden Wassergehaltes mit dem weins. Antimonoxydkali isomorph, in ihrem optischen Verhalten aber davon verschieden. Ihr spec. Gewicht beträgt 3,990. Sie lösen sich bei 22° in etwa 40 Th. Wasser, bei 102° in 4,4 Th. Bei 120° verliert das Salz 3,3 pC. an Gewicht. Stärker erhitzt wird es unter Aufblähen und unter Reduction des Thalliums zersetzt. Ein Salz mit 1 Aeq. Wasser schieft bei der Abkühlung der heiss gesättigten Lösung in kleinen opaken Krystallen an (1). — Aus einer mit kohlen. Thalliumoxydul schwach übersättigten Traubensäurelösung krystallisirt bei der Concentration *traubens. Thalliumoxydul*,  $2 \text{TiO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_{10}$ , und zwar je nach den Bedingungen in zwei verschiedenen Formen. Die eine derselben, die gewöhnlich erhalten wird, bildet farblose monoklinometrische Prismen vom Habitus des graden rhombischen Systems (der schiefe Axenwinkel ist  $= 89^\circ 40'$ ) und nach  $\infty$  spaltbar. In der zweiten Form scheidet sich das Salz ab, wenn die Lösung eine Spur Kali enthält. Die Krystalle derselben gehören ebenfalls dem monoklinometrischen System an, sind aber von den ersteren durch ihre Axenverhältnisse verschieden (der schiefe Axenwinkel ist  $= 83^\circ 15'$ ), flächenreicher und nach der Basis spaltbar. Sie besitzen starken Glanz und sind, auch aus farblosen Lösungen dargestellt, immer etwas gefärbt. Beide dimorphen Formen, von welchen die zweite etwas weniger beständig zu sein scheint, haben das spec. Gewicht 4,658 und stimmen auch in dem Mangel des Rotationsvermögens, in der Löslichkeit (1 Th. Salz in 7,5 Th. Wasser bei 15°), in der Färbbarkeit durch schwefels. Kalk und der Zersetzbarkeit

Thallium-  
salze.

(1) Lamy und Des Cloiseaux geben (Ann. chim. phys. [4] XVII, 434) an, daß das Salz mit 2 Aeq. Wasser bei 120° 33 pC. verliere, das Salz mit 1 Aeq. nicht über 20 pC. Der Wassergehalt beträgt aber im Ganzen für das erste Salz 4,4 pC.; für das zweite 2,8 pC.

Thallium-  
salze.

durch Erhitzen auf etwa  $160^\circ$  überein. Sie lassen sich durch Eintauchen eines entsprechenden Krystalls willkürlich aus derselben übersättigten Lösung erhalten. — Die oxals. Salze des Thalliumoxyduls sind denen der Alkalien analog zusammengesetzt, weichen von denselben aber durch ihre mit zunehmendem Säuregehalt steigende Löslichkeit ab. *Neutrales oxals. Thalliumoxydul*,  $C_4Tl_2O_8$ . Sehr kleine abgeplattete monoklinometrische, leicht nach der Basis spaltbare Prismen (von der Combination  $\infty P. \infty P \infty. 0 P. + P \infty$ . Es ist  $\infty P : \infty P$  an der Klinodiagonale  $= 83^\circ 20'$ ;  $0 P : \infty P \infty = 99^\circ 13'$ ) mit dem spec. Gewicht 6,310. Das Salz löst sich bei  $15^\circ$  in 68 Th., in der Siedehitze in 11 Th. Wasser. *Zweifach-oxals. Salz*; a) *gewässertes*,  $C_4HTlO_8 + HO$ , krystallisirt aus der gesättigten Lösung durch freiwillige Verdunstung in monoklinometrischen sehr flächenreichen Prismen ( $\infty P : \infty P = 120^\circ 50'$ ;  $0 P : \infty P \infty = 93^\circ 50'$ ), spaltbar nach  $\infty P \infty$ . Die Krystalle werden bei  $30^\circ$  bis  $40^\circ$  unter Wasserverlust opak, verlieren bei  $100^\circ$  1 Aeq. Wasser und bei  $195^\circ$  unter theilweiser Zersetzung ein zweites. Ihr spec. Gew. beträgt 3,971. Sie lösen sich bei  $15^\circ$  in 19 Th., bei  $100^\circ$  in weniger als ihrem gleichen Gewicht Wasser. b) *wasserfreies* wird beim Umkrystallisiren des Salzes a) aus der erkaltenden heiss gesättigten Lösung in opaken monoklinometrischen abgeplatteten Prismen oder sechsseitigen Lamellen erhalten ( $\infty P : \infty P$  an der Klinodiagonale  $= 90^\circ 55'$ ; der schiefe Axenwinkel  $= 85^\circ 46'$ ); die Krystalle sind nach der Basis spaltbar. Löst man kohlenst. Thalliumoxydul oder eines der vorhergehenden Salze mit überschüssiger Oxalsäure auf, so krystallisirt aus der Lösung das *vierfach-oxals. Salz*,  $C_4HTlO_8, C_4H_2O_8 + 4 HO$ . Die Krystalle, die durch längeren Contact mit der Lösung leichter als die vorhergehenden in größeren Dimensionen erhalten werden, sind triklinometrisch und mit dem vierfach-oxals. Kali isomorph. Ihr spec. Gewicht beträgt 2,921. 1 Th. löst sich in 1,3 Th. Wasser von  $23^\circ$ . *Pikrins. Thalliumoxydul*,  $C_{12}H_2(NO_4)_3TlO_2$ , krystallisirt bei der

Abkühlung heiß gesättigter Lösungen in seideglänzenden gelben Nadeln (1), bei längerem Contact dieses Salzes mit der Flüssigkeit aber in zinnoberrothen monoklinometrischen rechtwinkeligen Tafeln von der Combination  $\infty P. \infty P \infty. 0P. - P \infty$  (es ist  $\infty P : \infty P$  an der Klinodiagonale =  $51^{\circ}24'$ ;  $0P : \infty P \infty = 132^{\circ}55'$ ). Das rothe Salz ist von dem gelben nur durch seine moleculare Structur verschieden und nimmt bei  $150^{\circ}$ , in Pulverform schon unter  $100^{\circ}$  ohne Gewichtsverlust die Farbe desselben an. Durch vorsichtiges Erhitzen läßt sich das pikrins. Thalliumoxydul schmelzen, über  $300^{\circ}$  verpufft es (das rothe Salz etwas später als das gelbe) und zwar leichter als pikrins. Kali; dasselbe erfolgt durch Schlag. Das spec. Gewicht beträgt 3,039. 1 Th. des Salzes löst sich in 280 Th. Wasser von  $15^{\circ}$ , viel leichter in heisem. Bezüglich des schwefels. Thalliumoxyduls, des schwefels. Zinkoxyddoppelsalzes, der Thalliumalaune und des salpeters. Thalliumoxyduls bestätigen Lamy und Des Cloizeaux die bereits vorliegenden Angaben.

A. Matthiessen und S. P. Szczepanowski (2) Eisen. haben über eine Reihe von Versuchen zur Darstellung von vollkommen schwefelfreiem Eisen berichtet. Es gelang Ihnen nicht, durch Reduction von Eisenoxyd oder -chlorid mittelst reinen Wasserstoffs Eisen zu erhalten, das bei dem Auflösen in verdünnter Salzsäure keinen Schwefelwasserstoff mehr entwickelt hätte. Das angewandte Eisenoxyd war dargestellt: 1) durch Glühen von reinem oxals. Eisenoxydul (dieses war aus schwefels. Eisenoxydul gefällt); 2) durch Schmelzen von schwefels. Eisenoxydul mit schwefels. Natron; 3) durch Lösen von reinstem Eisen in verdünnter Essigsäure, Verdampfen der Lösung zur Trockne

(1) 1 Th. pikrins. Kali erfordert nach Lamy und Des Cloizeaux 245 Th. Wasser von  $15^{\circ}$  zur Lösung. — (2) Chem. News XVIII, 114.

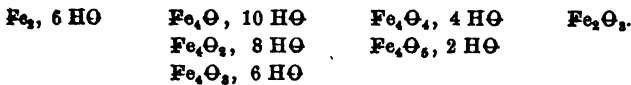


Eisen. und Glühen; 4) durch Fällen der Lösung von sublimirtem Eisenchlorid mit Ammoniak. Auch wenn das oxals. Eisenoxydul oder das Eisenoxyd nochmals aus der salzsauren, mit Chlorbaryum digerirten Lösung gefällt war, lieferte es schwefelhaltiges Eisen und der Schwefelgehalt liefs sich auch durch wiederholte successive Behandlung des Metalls mit Wasserstoff und Sauerstoff, oder mit Wasserstoff und Wasserdampf, mit Wasserstoff und Salpetersäuredampf, oder mit Ammoniak, Sauerstoff und Wasserstoff in der Rothglühhitze nicht vollständig beseitigen. Die genannten Forscher fanden überhaupt kein schwefelfreies Eisen. Selbst das electrolytisch gefällte und das durch Glühen von reinem, unter Zusatz von Chlorbaryum umkrystallisirten Ferrocyankalium dargestellte Metall gab bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoff in deutlich erkennbarer Menge aus.

Eisenoxyd-  
hydrat.

J. Jeannel (1) findet, dafs die an manchem Eisenoxydhydrat beobachtete Schwerlöslichkeit oder Unlöslichkeit in verdünnten Säuren und die leichte Zersetzbarkeit der daraus dargestellten Salze gewöhnlich auf einem geringen Schwefelsäuregehalt derselben beruht. Ganz schwefelsäurefreies Eisenoxydhydrat löst sich mit grofser Leichtigkeit in verdünnten Säuren und in Eisenchlorid.—Nach Atfield (2) hat dagegen diese Abweichung in den Eigenschaften des Oxydhydrats nicht in einem Schwefelsäuregehalt, sondern in einer Aenderung der Zusammensetzung, durch Austritt der Elemente des Wassers, ihren Grund. Er betrachtet die Verbindung  $\text{Fe}_3, 6 \text{H}\Theta$  als dem Natronhydrat analog (kein fertig gebildetes Wasser enthaltend) und nimmt zwischen derselben und dem Anhydrid die folgenden intermediären „Oxyhydrate“ an, von welchen nur das erste ( $\text{Fe}_4\Theta, 10 \text{H}\Theta$ ) bis jetzt nicht bekannt ist.

(1) Compt. rend. LXVI, 799; J. pharm. [4] VIII, 106; Zeitschr. Chem. 1868, 526; Chem. Centr. 1869, 128. — (2) Chem. News XVII, 303.



Nach H. Köhler und H. Hornemann (1) entsteht beim Erhitzen einer alkalischen Lösung von Eisenoxyd (erhalten durch Vermischen gleicher Gewichtsmengen von officineller Eisenchloridlösung und officinellem Zuckersyrup, und Zusatz von Natronlauge bis zur klaren Lösung) ein in Zuckerwasser und in Glycerin leicht löslicher Niederschlag, welchen Dieselben als Eisenoxydhydrat mit 6 Aeq. Wasser betrachten, aber nicht genauer untersucht zu haben scheinen. Bezüglich der Eigenschaften, welche die Lösung zeigt, verweisen wir daher auf die Notiz. Bei 110° getrocknet verliert der Niederschlag seine Löslichkeit.

Eisenoxyd-  
saccharat.

S. Siebert (2) empfiehlt zur Darstellung von reinem Eisenoxydsaccharat das folgende Verfahren. 2 Th. Eisen werden in etwa 24 Th. Salpetersäure vom specif. Gew. 1,2 gelöst, die filtrirte Lösung in gelinder Wärme auf 15 Th. verdunstet, die vollständig erkaltete Lösung mit 12 Th. gepulvertem Zucker und, nach der Auflösung desselben, mit einer Lösung von 12 Th. Zucker in 12 Th. Ammoniakflüssigkeit von 20 pC. bis zur alkalischen Reaction versetzt. Die dunkelbraune Anfangs gallertige Mischung klärt sich nach 24stündigem Stehen; man versetzt sie dann mit dem 4- bis 5fachen Volum Weingeist, sammelt den gelbbraunen flockigen Niederschlag, wäscht ihn mit Weingeist, preßt zwischen Filtrirpapier, zerreibt die noch feuchte Masse mit dem gleichen Gewicht gepulverten Zuckers, läßt die Mischung (3) in gelinder Wärme trocknen (hierbei wird star-

(1) N. Repert. Pharm. XVIII, 36; Arch. Pharm. [2] CXXXVIII, 6. — (2) Aus Pharm. Centralhalle 1867, Nr. 41 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 112; Pharm. J. Trans. [2] XI, 73. — (3) Dieselbe dient als pharmaceutisches Präparat; sie enthält überschüssigen Zucker und 14,28 pC. Eisenoxyd. — H. Köhler empfiehlt (N. Jahrb. Pharm. XXXI, 129; N. Repert. Pharm. XVIII, 345; Arch. Pharm. [2]

Eisenoxyd-  
saccharat.

ker Ammoniakgeruch bemerkbar), zerreibt sodann mit Wasser zum Syrup, fällt nochmals mit Weingeist, preßt den Niederschlag zwischen Filtrirpapier und trocknet ihn bei gewöhnlicher Temperatur. Die so erhaltene Verbindung fand Siebert der Formel  $C_{12}H_{10}O_8, 2Fe_2O_3 + 6HO$  entsprechend zusammengesetzt. Sie bildet ein dunkelbraunes, geruch- und geschmackloses, in Wasser und verdünntem Weingeist leicht lösliches Pulver; durch Erhitzen verliert sie mit dem Wassergehalt auch ihre Löslichkeit. Die Lösungen werden durch Alkohol, die weingeistige auch durch Aether gefällt; die wässrige scheidet sowohl bei längerem Stehen als durch Kochen alles Eisenoxyd in Verbindung mit Zucker als nicht mehr löslichen Niederschlag ab. Alkalien und neutrale Salze zersetzen sie nicht, doch beschleunigen Haloidsalze die Fällung der wässrigen Lösung. Säuren und saure Salze bewirken, besonders schnell in der Siedehitze, Zersetzung.

Schwefels.  
Eisen-  
oxydul. Ver-  
halten zu  
Schwefel.

F. Stolba (1) hat die bei dem Erhitzen von schwefels. Eisenoxydul mit Schwefel (2) stattfindenden Vorgänge näher untersucht. Er schließt aus den erhaltenen Resultaten, daß dabei unter Entwicklung von schwefliger Säure zunächst eine höhere Schwefelungsstufe des Eisens gebildet wird, daß dieses Eisensulfuret ebenfalls unter Entwicklung von schwefliger Säure auf unzersetztes schwefels. Eisenoxydul einwirkt, und daß der schließlich bleibende Rückstand eine sehr wechselnde Zusammensetzung hat. Zur Entwicklung von schwefliger Säure nach diesem Verfahren findet Stolba jetzt das Verhältniß von 1 Th. Schwefel und 4 Th. Eisenvitriol am zweckmäßigsten.

Schwefel-  
eisen.

Sidot (3) hat nach dem für die Darstellung des krystal-

CXXXIX, 81) das Eisenoxydsaccharat an der Stelle des Eisenoxydhydrats als Gegengift der arsenigen Säure. — (1) J. pr. Chem. CIV, 467. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 122. — (3) Compt. rend. LXVI, 1257; Zeitschr. Chem. 1868, 544; J. pr. Chem. CVI, 319.

liirten Schwefelzinks (1) angewandten Verfahren auch krystallisirtes Einfach-Schwefeleisen erhalten. Leitet man trockenen Schwefelwasserstoff über gefälltes Eisenoxyduloxyd, das zum Weißglühen erhitzt wird, so geht dasselbe unter Entwicklung von Wasser und schwefeliger Säure zuerst in geschmolzenes Magneteisen über, welches bei möglichst gesteigerter Temperatur unter Verlust von Schwefel theilweise in Einfach-Schwefeleisen verwandelt wird. Die nach dem Erkalten zerschlagene Röhre zeigt sich in dem nicht erhitzten Theile mit Krystallen, in dem stark erhitzten mit einer geschmolzenen Masse oder einzelnen Tropfen von Schwefeleisen bedeckt. Die schwarzen bis citrongelben Krystalle sind sechseitige, mit einem Prisma combinirte Doppelpyramiden und gehören nach Friedel's Bestimmung dem hexagonalen System an. Sie sind nicht magnetisch und verhalten sich, da sie durch verdünnte Salzsäure leicht und ohne Abscheidung von Schwefel zersetzt werden, wie Einfach-Schwefeleisen. Die geschmolzene Verbindung ist graugelb, metallglänzend und stark polarmagnetisch; kleine linsenförmige Massen derselben gerathen bei der Annäherung eines Magnets in drehende Bewegung. Von Salzsäure wird sie unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel zersetzt. Sidot legt derselben aus diesem Grunde und nach ihrer Bildung aus dem Oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  die Formel  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  bei.

Schwefeleisen.

J. Jeannel (2) machte einige Angaben über lösliches basisches Eisenchlorid. Er empfiehlt zum arzneilichen Gebrauch eine Lösung, welche durch Zerreiben von 1000 Th. frisch gefälltem, schwefelsäurefreiem, ausgepresstem Eisenoxydhydrat (75 pC. Wasser enthaltend) mit 85 Thl. Salzsäure (specif. Gew. 1,20) und 500 Th. Wasser, zweitägi-

Basisches Eisenchlorid.

(1) Jahresber. f. 1866, 3. — (2) Compt. rend. LXVI, 799; J. pharm. [4] VII, 106; Zeitschr. Chem. 1868, 526; Chem. Centr. 1869, 128.

**Basisches  
Eisenchlorid.**

ges Maceriren und schließliches Filtriren erhalten wird. Diese Verhältnisse entsprechen einer Verbindung  $\text{Fe}_2\text{Cl}_3$ ,  $9\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Die dunkelgranatrothe Lösung hinterläßt, auf Tellern bei  $50^\circ$  verdunstet, schwarze Schuppen, welche bis auf  $160^\circ$  erhitzt werden können, ohne sich zu verändern, bei  $170^\circ$  unlöslich werden und sich bei  $220^\circ$  zersetzen. Sie sind leicht löslich in Wasser, schwachem Weingeist und Glycerin. Die adstringirend und säuerlich schmeckenden Lösungen sind haltbar, werden aber durch kleine Mengen von Schwefelsäure und schwefels. Salzen, durch Citronensäure, Weinsäure und selbst durch wenige Tropfen concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure gefällt. Sie besitzen in noch höherem Grade als Eisenchlorid die Eigenschaft, Eiweiß zu coaguliren und styptisch zu wirken, ohne (wie Eisenchlorid) in Wunden Schmerzen zu verursachen.

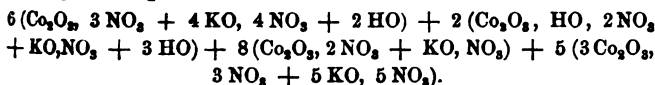
**Eisenfluorid.**

Nach J. Nicklès (1) verbindet sich Eisenfluorid nicht nur mit Fluorkalium, von welchem schon Berzelius (2) zwei Doppelsalze beschrieb, sondern auch mit Fluornatrium und Fluorammonium. Man erhält diese schwer löslichen, leicht krystallisirbaren Verbindungen entweder durch directe Vereinigung des Eisenfluorids mit dem alkalischen Fluor-  
metall, oder durch Doppelzersetzung des letzteren mit einem Eisenoxydsalz. Nicklès fand für das von ihm untersuchte Kaliumdoppelsalz die Formel  $2\text{KFl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Fl}_3 + \text{HO}$ , für das Ammoniumdoppelsalz die Formel  $2\text{NH}_4\text{Fl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Fl}_3$ . Die Lösungen derselben werden in der Siedehitze unter Abscheidung gelber Flocken zersetzt; mit essigs. Bleioxyd geben sie einen weißen Niederschlag, der sich beim Erhitzen gelblich färbt, mit salpeters. Bleioxyd einen weißen, der sich beim Erhitzen wieder löst. Salpeters. Wismuthoxyd giebt nur beim Erwärmen eine weißse milchige Fäll-

(1) J. pharm. [4] VII, 15; Zeitschr. Chem. 1868, 873; Zeitschr. anal. Chem. VII, 480; N. Repert. Pharm. XVII, 471. — (2) L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., III, 257.

lung; Ammoniak fällt Eisenoxyd. Schwefelcyankalium röthet die Lösungen erst dann, wenn das Alkali durch eine alkoholische Lösung von Fluorsilicium abgeschieden worden ist. Andererseits wird sowohl die Lösung des Eisensulfo-  
cyanids als die des essigs. Eisenoxyds und die violette, durch Vermischen von Eisenchlorid und unterschwefligs. Natron erhaltene Flüssigkeit durch überschüssige alkalische Fluormetalle, am leichtesten durch Fluorkalium unter Bildung der Doppelsalze entfärbt (1). Durch Gerbsäure wird die Lösung des Kaliumdoppelsalzes violett, durch Ferrocyan-  
kalium blau gefärbt, wenn kein überschüssiges Fluorkalium zugegen ist. Das Natrium- und Ammoniumdoppelsalz zeigen diese Abweichungen in geringerem Grade; das letztere giebt mit Ferrocyan-  
kalium und Gerbsäure blaue Niederschläge. — Nicklès hat ferner Verbindungen des Eisenfluorids mit organischen Basen, insbesondere mit Brucin und Chinin erhalten.

C. D. Braun (2) zieht aus einer Reihe von Versuchen über das aus neutralen Kobaltlösungen durch salpetrigs. Kali unter Zusatz von Essigsäure gefällte Doppelsalz den Schluß, daß die Zusammensetzung dieser Verbindung durch die Formel  $3(\text{Co}_2\text{O}_3, 3\text{NO}_3 + 4\text{KO}, 4\text{NO}_3 + 2\text{HO}) + 2(\text{Co}_2\text{O}_3, \text{HO}, 2\text{NO}_3 + \text{KO}, \text{NO}_3 + 3\text{HO})$  auszudrücken ist. Aehnliche Formeln leitet Er auch aus den von Stromeyer (3) und Erdmann (4) gefundenen analytischen Resultaten ab. Den gelben aus neutralen Kobaltlösungen gefällten Niederschlag (5) betrachtet Er als ein Gemenge, entsprechend der Formel :



(1) Berlinerblau giebt bei dem Erhitzen mit überschüssiger Fluorkaliumlösung einen grauen Niederschlag und eine braune Flüssigkeit. Der Niederschlag bläut sich an der Luft und auch die Lösung setzt ein dem Berlinerblau ähnliches Pulver ab. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VII, 313; Zeitschr. Chem. 1869, 305. — (3) Jahresber. f. 1855, 409. — (4) Jahresber. f. 1866, 247. — (5) Jahresber. f. 1866, 248.

Eisenfluorid.

Kobalt.  
Salpetrigs.  
Kobaltoxyd-  
kali.

Salpetrigs.  
Kobaltoxyd-  
kall.

Alle diese Niederschläge werden durch Natronlauge unter Abscheidung von reinem Kobaltoxydhydrat zersetzt; sie können folglich, nach Braun's Ansicht, kein Kobaltoxydul enthalten. Salpetrigs. Kobaltoxydul scheint sich überhaupt bei der Einwirkung von salpetrigs. Kali auf Kobaltoxydulsalze entweder nicht zu bilden oder sehr unbeständig zu sein. Aus einer neutralen, mit salpetrigs. Kali versetzten Kobaltlösung fällt Kalilauge in der Wärme nur Kobaltoxydulhydrat. Sättigt man die Kobaltlösung vorher mit salpetrigs. Gas und fügt nun allmählig Natronlauge bis zur alkalischen Reaction zu, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und giebt auf Zusatz von Kalilauge einen gelben Niederschlag, mit Natronlauge in der Siedehitze aber eine Fällung von Kobaltoxydhydrat. Vermischt man eine concentrirte neutral reagirende Lösung von salpetrigs. Kali mit einer neutralen Kobaltlösung und erhitzt zum Sieden, so scheidet sich unter reichlicher Entwicklung von Stickoxyd ein dunkelgelber feinkrystallinischer Niederschlag ab, welcher Kobaltoxyd enthält.

Kobalt-  
chlorür.

Für das aus Wasser bei niederer Temperatur krystallisirte Kobaltchlorür bestätigt E. J. Mills (1) die Formel  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe verliert 4 Mol. Wasser über Schwefelsäure, den Rest bei 100° (2).

Ammoniak-  
alische Kobalt-  
verbindun-  
gen.

Derselbe Chemiker (3) machte Mittheilung über einige Kobaltaminverbindungen. Die Darstellung von reinem Kobalthexaminchlorid (Luteokobaltchlorid) gelingt nach Ihm am leichtesten, indem man Kobaltchlorür mit Salmiak, wässrigem Ammoniak und einem energischen Oxydationsmittel unter Druck (in einer mit Kautschukpfropf verschlossenen Sodawasserflasche) etwa 20 Stunden auf 70° erhitzt. Gleiche Theile (15 Grm.) Kobaltchlorür, Salmiak und übermangans. Kali, mit der 6 fachen Menge starken wässrigen Ammoniaks, geben so eine orangegelbe Flüssig-

(1) In der unter 3) angeführten Abhandlung. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1867, 291. — (3) Phil. Mag. [4] XXXV, 245; J. pr. Chem. CV, 344; Chem. Centr. 1868, 641; Bull. soc. chim. [2] XI, 306.

keit nebst warzigen Krystallaggregaten des Chlorids und einem reichlichen Niederschlag von höheren Oxyden des Mangans und Kobalts. Man gießt die Flüssigkeit in überschüssige Salzsäure, löst die Krystalle in salzsäurehaltigem heissem Wasser, mischt diese Lösung der Hauptmenge bei, setzt der Mischung nun ihr doppeltes Volum starker wässriger Salzsäure zu und überläßt sie 24 Stunden sich selbst. Der hiernach abgeschiedene gelbe Niederschlag von Luteokobaltchlorid wird auf einem Filtrum gesammelt und mit Salzsäure, zuletzt mit Weingeist gewaschen; er beträgt etwa 71 pC. der theoretischen Menge. Ersetzt man das übermangans. Kali durch ein gleiches Gewicht von zweifachchroms. Kali, so werden nahe an 80 pC. erhalten. Als Oxydationsmittel eignen sich ferner Mangansuperoxyd, Kobaltoxyd und Jod oder Brom (1). Kobaltoxyd geht fast vollständig in Luteokobaltchlorid über, wenn es in der angegebenen Weise mit vielem Salmiak und starkem Ammoniak erhitzt wird. Versetzt man eine concentrirte Lösung von Kobaltchlorür mit etwas mehr verdünntem Ammoniak, als zur Lösung erforderlich ist, und fügt dann allmähig Brom oder Jod in kleinen Mengen und zuletzt ein beträchtliches Volum einer Mischung gleicher Theile Weingeist und wässriger Salzsäure zu, so scheidet sich fast reines Luteokobaltchlorid ab. Auch eine Mischung der Lösungen von Kobaltchlorür und Salmiak mit Ammoniak und festem Chlorkalk giebt nach längerem Stehen mit Salzsäure einen gelben Niederschlag. Beim Kochen von Purpureokobaltchlorid mit wässrigem Ammoniak bilden sich dagegen nur so geringe Mengen von Luteokobaltchlorid, daß sich dieses Verhalten zur Darstellung des letzteren nicht eignet. — Purpureokobaltchlorid ändert sein Gewicht nicht, wenn es im

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1867, 294. — Passende Verhältnisse für die Anwendung des Mangansuperoxyds sind : 1 Th. krystallisirtes Kobaltchlorür, 1 Th. Braunstein, 2 Th. Salmiak und 4,4 Th. wässriges Ammoniak.



Ammoniak-  
liche Kobalt-  
verbindun-  
gen.

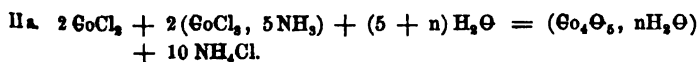
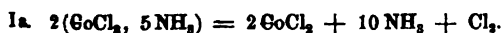
Ammoniakstrom auf  $87^{\circ}$  erhitzt wird. Hieraus und aus einigen Gewichtsbestimmungen schließt Mills, daß die Bildung des Luteokobaltchlorids nicht auf einer einfachen Addition von Ammoniak zu Purpureokobaltchlorid beruht. Er stellte ferner fest, daß beim Erhitzen von Purpureokobaltchlorid mit Wasser und Aethylamin, Anilin oder Pyridin (statt mit Ammoniak) neben den anderen Zersetzungsproducten doch nur das gewöhnliche Luteokobaltchlorid entsteht, was beweist, daß sich dasselbe auf Kosten, nicht des freien, sondern des aus dem Purpureokobaltchlorid austretenden Ammoniaks bildet. — Durch Wasser wird das Luteokobaltchlorid leicht zersetzt, wenn man es mit demselben in geschlossenen Röhren auf 70 bis  $80^{\circ}$  erhitzt (die Glasröhren werden dabei stark angegriffen). Die Flüssigkeit entfärbt sich unter Bildung eines schwarzen Niederschlages, welcher weder Oxydhydrat, noch Oxyduloxyd ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), sondern ein (mit viel Kieselsäure gemengtes) niedrigeres, der Formel  $\text{Co}_4\text{O}_6$  annähernd entsprechendes Oxyd ist (die Analyse ergab Co 58,88; O 19,24;  $\text{SiO}_2$  13,61;  $\text{H}_2\text{O}$  8,27 pC.); in der Flüssigkeit bleibt Kobaltchlorür, Ammoniak, etwa zur Hälfte frei und zur Hälfte als Chlorammonium, sowie eine kleine Menge von Salpetersäure gelöst. — Zur Darstellung der Kobalt-pentaminchloride empfiehlt Mills die folgenden Verfahrungsweisen. Kobalt- $\beta$ -pentaminchlorid (Purpureokobaltchlorid). Man löst 5 Th. krystallisiertes Kobaltchlorür und 5 Th. Salmiak in 100 Th. Wasser, mischt die abgekühlte Lösung mit 22 Th. starkem wässerigem Ammoniak und 2 Th. Chlorkalk<sup>1</sup>, setzt die Mischung 24 Stunden der Luft aus, kocht alsdann mit einem großen Ueberschuß von Salzsäure und überläßt der Krystallisation. Die saure Mutterlauge dient bei der nächsten Darstellung zur Fällung; sie enthält nach öfterem Gebrauch eine geringe Menge Luteokobaltchlorid und etwas mehr Kobaltchlorür. Mit Wasser erhitzt zerfällt das Purpureokobaltchlorid in ganz analoger Weise wie Luteokobaltchlorid, aber wegen

seiner geringeren Löslichkeit in ammoniakalischer Salmiaklösung langsamer und weniger vollständig. — Kobalt- $\alpha$ -pentaminchlorid (Roseokobaltchlorid) wird vollkommen rein und frei von Purpureochlorid in folgender Weise erhalten. Man verdünnt eine wässrige Lösung von 5 Grm. krystallisirtem Kobaltchlorür auf 90 CC. und vermischt sie mit 27,5 CC. starkem Ammoniak und 2,5 Grm. übermangans. Kali, in 100 CC. Wasser gelöst, wobei die Temperatur der Flüssigkeiten vor der Vermischung 18° nicht übersteigen soll. Nach 24stündigem Aussetzen an die Luft filtrirt man von dem Manganniederschlag ab, neutralisirt mit verdünnter Salzsäure, fällt mit einer kalten Mischung von 3 Vol. Salzsäure und  $\frac{1}{3}$  Vol. Weingeist und wäscht das Salz zuerst mit derselben Flüssigkeit und hierauf mit Alkohol aus. Das so erhaltene Präparat entspricht im lufttrockenen Zustande der Formel  $5\text{NH}_3, \text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; es ist von Purpureokobaltchlorid ganz frei, geht aber beim Erhitzen der Lösung mit einer Spur Salzsäure sogleich in dasselbe über. Die Lösung des reinen Roseokobaltchlorids wird weder durch Jodkalium noch durch neutrales chroms. Kali gefällt, zweifach-chroms. Kali giebt einen ziegelrothen Niederschlag.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

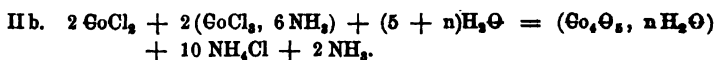
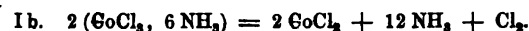
Die Zersetzung der Kobaltaminchloride durch Wasser hat Mills eingehend untersucht. Er nimmt an, daß dieselbe in zwei Phasen erfolgt, indem ein Theil der Verbindung zuerst in Kobaltchlorür, freies Chlor und Ammoniak (welche beiden sich mit Wasser zu Stickstoff, Chlorammonium und wenig Salpetersäure umsetzen) zerfällt und das Kobaltchlorür alsdann auf einen anderen Theil der Verbindung einwirkt. Beide Phasen entsprechen den Gleichungen :

Für Purpureokobaltchlorid :



Ammoniak-  
alische Kobalt-  
verbindun-  
gen.

Für Luteokobaltchlorid :



Ein Theil des Kobaltchlortürs bleibt als Ueberschufs in der Lösung zurück, bei Luteokobaltchlorid wahrscheinlich auch eine gewisse Menge der Atomgruppe  $2\text{GoCl}_2 + 2(\text{GoCl}_3, 6\text{NH}_3)$ . — Mills hat diese Betrachtungsweise durch einige Versuche über die Einwirkung des Kobaltchlortürs auf Purpureo- und Luteokobaltchlorid wahrscheinlich gemacht. Beide Kobaltamine zersetzen sich, wenn sie mit Kobaltchlortür und Wasser erhitzt werden, unter Bildung von Niederschlägen, die bei Anwendung der den unten angegebenen Gleichungen entsprechenden Verhältnisse und wenn das Erhitzen unter Druck geschieht, alles Kobalt enthalten und ärmer an Sauerstoff sind als das Sequioxyd, jedoch bei Mill's Versuchen (in Folge späterer Oxydation, wie Derselbe annimmt) stets mehr Sauerstoff enthielten als das Oxyd  $\text{Go}_4\text{O}_8$  oder  $\text{Go}_5\text{O}_8$ . Die Bedingungen, unter welchen die Flüssigkeit bei der Reaction neutral bleibt, sind für Purpureokobaltchlorid durch Gleichung IIa, für Luteokobaltchlorid durch die Gleichung  $3\text{GoCl}_2 + 2(\text{GoCl}_3, 6\text{NH}_3) + (6 + n)\text{H}_2\text{O} = \text{G}_5\text{O}_8, n\text{H}_2\text{O} + 12\text{NH}_4\text{Cl}$  gegeben. In Bezug auf die Einzelheiten der Versuche und Mill's theoretische Entwicklungen verweisen wir auf die Abhandlung. Die starke Corrosion des Glases, welche bei dem Erhitzen der Kobaltaminchloride mit Ammoniak und Wasser unter Druck erfolgt, leitet Mills von den vorübergehend gebildeten Hydraten  $\text{GoCl}_{2-n}, (\text{HO})_n, 5\text{NH}_3$  und  $\text{GoCl}_{3-n}, (\text{HO})_n, 6\text{NH}_3$  ab. Wässeriges Ammoniak wirkt beim Erhitzen für sich oder mit den Niederschlägen nicht auf Glas ein, Kobaltoxyd mit Salmiaklösung (wobei Kobaltchlortür entsteht) nur wenig. — Mills schließt endlich aus der Bildungsweise und den Zersetzungsproducten der Kobaltamine, daß die bisher für dieselbe angenommene Formel  $\text{GoCl}_3, n\text{NH}_3$  zu verdoppeln ist.

A. Commaille (1) hat die Beobachtung gemacht, daß Kupferoxyd in alkalischer Lösung durch Glucose zu Metall reducirt werden kann. Fällt man eine sehr verdünnte Lösung von schwefels. Kupferoxyd mit überschüssigem Kali, setzt nun der Mischung eine Lösung von Invertzucker zu und erhitzt nach erfolgter Lösung die Flüssigkeit zum Sieden, so entsteht zuerst ein Niederschlag von Kupferoxydul; filtrirt man nach einigen Augenblicken und erhitzt abermals, so fällt jetzt ein durch Salzsäure zerlegbares Gemenge von Kupfer und Kupferoxydul, zuletzt aber reines Kupfer. Wird die schwefels. Lösung des Invertzuckers vorläufig neutralisirt, so besteht der Niederschlag nur aus metallischem Kupfer. — In weinsäurehaltigen Flüssigkeiten erfolgt, wie bekannt, diese Reduction zu Metall nicht. — F. Stolba (2) benutzt dasselbe Verhalten zur Darstellung von feinertheiltem Kupfer in folgender Weise. Man versetzt eine klare ammoniakalische Lösung von Kupferoxyd mit der erforderlichen Menge von Traubenzucker, hierauf mit Aetzkali oder -natron bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlags und erhitzt das Ganze zum Kochen, das man etwa 10 Minuten unterhält. Das anfänglich gebildete Kupferoxydul wird hierdurch vollständig zu Metall reducirt, welches theilweise das Gefäß als spiegelnde Schichte überzieht. Man gießt die klare Flüssigkeit ab, säuert den Rest zur Erleichterung des Filtrirens mit Schwefelsäure schwach an und trocknet den ausgewaschenen und ausgepressten Niederschlag rasch in der Wärme. Das so erhaltene trockene Kupfer zeigt nur geringe Neigung zur Oxydation.

A. Riche (3) hat in einer vorläufigen Mittheilung über einige Eigenschaften der Kupfer-Zinnlegirungen berichtet.

(1) J. pharm. [4] VIII, 18; Zeitschr. Chem. 1868, 719; Chem. News XVIII, 180. — (2) Dingl. pol. J. CXC, 495; Chem. Centr. 1869, 640; Bull. soc. chim. [2] XII, 77. — (3) Compt. rend. LXVII, 1138; Zeitschr. Chem. 1869, 316.

Kupfer-Zinn-  
legirungen.

Die mit den gepulverten Legirungen ausgeführten Bestimmungen des specif. Gewichts ergaben die folgenden mittleren Werthe :

Formel	Zusammensetzung in 100 Th.		Spec. Gewicht		Differenz
	Sn	Cu	Gefunden	Berechnet	
$\text{Sn}_9\text{Cu}$	90,27	9,73	7,28	7,43	— 0,15
$\text{Sn}_8\text{Cu}$	88,16	11,84	7,31	7,46	— 0,15
$\text{Sn}_7\text{Cu}$	84,79	15,21	7,44	7,50	— 0,06
$\text{Sn}_6\text{Cu}$	78,79	21,21	7,88	7,58	+ 0,25
$\text{SnCu}$	65,01	34,99	7,90	7,79	+ 0,11
$\text{Sn}_3\text{Cu}_3$	55,33	44,67	8,06	7,93	+ 0,13
$\text{SnCu}_2$	48,16	51,84	8,15	8,04	+ 0,11
$\text{SnCu}_3$	38,21	61,79	8,91	8,21	+ 0,70
$\text{SnCu}_4$	31,72	68,28	8,77	8,32	+ 0,45
$\text{SnCu}_5$	27,09	72,91	8,62	8,40	+ 0,22
$\text{SnCu}_6$	23,69	76,31	8,65	8,46	+ 0,19
$\text{SnCu}_7$	20,98	79,02	8,72	8,50	+ 0,22
$\text{SnCu}_8$	18,85	81,15	8,84	8,54	+ 0,30
$\text{SnCu}_{10}$	15,67	84,33	8,87	8,60	+ 0,27
$\text{SnCu}_{15}$	11,00	89,00	8,84	8,69	+ 0,15

Die Legirung  $\text{SnCu}_3$ , welche das höchste specif. Gewicht hat, unterscheidet sich von den übrigen auch durch ihre Eigenschaften. Sie ist brüchig, läßt sich zerstoßen und erscheint dann in krystallinischen bläulichen Körnern, welche im Ansehen mit Zinn und Kupfer Nichts gemein haben. — Nur die Legirungen  $\text{SnCu}_3$  und  $\text{SnCu}_4$  bleiben beim Erstarren homogen, alle übrigen zerfallen, wiewohl in geringerem Grade als die Silber-Kupferlegirungen, in verschiedene Legirungen, von welchen die leichter schmelzbare reicher an Zinn ist. Der mit einem thermoelectrischen Pyrometer bestimmte Erstarrungspunkt der Legirungen  $\text{SnCu}_3$  und  $\text{SnCu}_4$  liegt zwischen der Schmelztemperatur des Antimons und der Siedetemperatur des Cadmiums.

Debray (1) hat gefunden, daß Goldblech in dem auf

Queck-

silber-

Queck Silber-  
chlorid.

(1) Compt. rend. LXVI, 1839; Instit. 1868, 210; Zeitschr. Chem. 1868, 543; J. pr. Chem. CVII, 254; Sill. Am. J. [2] XLVI, 398.

440° erhitzten Dampf des Quecksilberchlorürs seinen Glanz und seine Dehnbarkeit bewahrt, während es im Dampf des Quecksilberjodids, bei der Temperatur, bei welcher dieses der Dissociation unterliegt (1), gebleicht und zerreiblich wird. Debray schließt hieraus, daß das Quecksilberchlorür bei 440° [bei welcher Temperatur Deville und Troost dessen Dampfdichte bestimmten (2)] nicht in Quecksilber und Quecksilberchlorid zerfällt und daß daher seine (für die Formel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) abnorme Dampfdichte nicht auf einer Spaltung beruht. — Es ist jedoch daran zu erinnern, daß Odling und Erlenmeyer bei demselben oder analogen Versuchen zu dem entgegengesetzten Resultat kamen (3).

Quecksilber-  
chlorür.

Gräger (4) empfiehlt zur Darstellung von reinem Silber, die ammoniakalische Lösung des Chlorsilbers durch überschüssiges Zink zu reduciren (was bei Mengen von 125 Grm. nur wenige Stunden erfordere), das reducirte Metall zuerst sorgfältig mit Wasser zu waschen, dann mit concentrirter Salzsäure zu digeriren, bis die dunkelgraue Farbe desselben in ein schmutziges Weiß übergegangen ist, und hierauf mit Wasser, dann mit Ammoniak und nochmals mit Wasser auszuwaschen. Auch aus kupferhaltigen ammoniakalischen Silberlösungen läßt sich nach Gräger (fast) reines Silber abscheiden, wenn man eine zur Fällung der ganzen Menge des Silbers unzureichende Menge Zink anwendet. Kupfer wird unter gleichen Bedingungen langsamer als Silber, und so lange Silber in Lösung vorhanden ist fast nicht reducirt.

Silber.

A. Christomanos (5) hat einige Erfahrungen über die Destillation des Silbers (6) mitgetheilt. Von kupferhaltigem

(1) Jahresber. f. 1866, 41. — (2) Jahresber. f. 1857, 11. — (3) Jahresber. f. 1864, 280. — (4) N. Jahrb. Pharm. XXIX, 9; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 64. — (5) Zeitschr. anal. Chem. VII, 299; Zeitschr. Chem. 1869, 310. — (6) Jahresber. f. 1867, 310.

**Silber.** Silber destillirt ein Theil des Kupfers mit dem Silber, während silberhaltiges Kupfer (das Kupfer zum größten Theil oxydirt) in der Kalkretorte zurückbleibt. Blei wird früher als das Silber verflüchtigt, oder oxydirt. — Das destillirte Silber ist blendend weiß, vom specif. Gew. 10,575 und weicher als legirtes Silber, von welchem es geritzt wird. Vollkommen reines Silber ist in sehr dünner Schicht mit bläulich-grüner, in etwas dickerer mit gelber bis gelbbrauner Farbe durchsichtig. Man erhält solche Ueberzüge, indem man das Metall in einer heißen Cyankaliumlösung auflöst und in die noch 60 bis 70° warme Lösung eine etwas stärker erhitze Glasröhre eintaucht. In einer Röhre mit so dargestelltem sehr dünnem Silberüberzug verpufft Chlorknallgas im Sonnenlichte sogleich, bei dickerem Beleg erfolgt die Verbindung erst nach einigen Stunden ohne Explosion.

**Platin.**  
**Platin-Blei-**  
**legirung.**

H. Sainte-Claire Deville (1) beobachtete, daß eine Legirung von Blei und Platin, von letzterem Metall nur wenig enthaltend, nach mehrjähriger Aufbewahrung an der Luft vollständig zu einem Gemenge von kohlen. Bleioxyd und metallischem Platin zerfallen war.

**Chlorjod-**  
**platin.**

*Chlorjodplatin*,  $\text{PtCl}_2\text{J}_2$ , bildet sich nach H. Kämmerer (2), wenn Platin mit so viel Jod, als zur Bildung von Platinjodid erforderlich wäre, in Königswasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade verdampft wird, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, worauf es bei dem Erkalten über Schwefelsäure in großen ziegelrothen Säulen krystallisirt, die schon unter 100° zu einer leichtbeweglichen rothen, bei längerem Erwärmen nach Chlorjod riechenden Flüssigkeit schmelzen und an der Luft zerfließen. Die wässrige Lösung giebt mit Chlorkalium und Chlorammonium Niederschläge von Kalium- und Ammoniumplatinchlorid, während Jodkalium und Jodammonium in Lö-

(1) Compt. rend. LXIV, 1098 (1867). — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 329; Bull. soc. chim. [2] XI, 411.

sung bleiben. Durch Jodkalium wird sie tiefroth gefärbt und durch Einfach-Chlorjod nach der Gleichung  $\text{PtCl}_2\text{J}_2 + 2\text{JCl} = \text{PtCl}_4 + 4\text{J}$  unter Bildung von Platinchlorid und freiem Jod zersetzt.

H. Topsøe (1) hat einige Doppelsalze des Platinchlorids und -bromids untersucht. Die ersteren (theilweise schon von Bonsdorff (2) beschriebenen) erhielt Er durch Eintragen gewogener Mengen der Oxyde oder kohlen. Salze in die Lösung des salzs. Platinchlorids ( $\text{PtCl}_4, 2\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ ) und Verdunsten dieser Auflösung über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. *Baryumplatinchlorid*,  $\text{PtCl}_4, \text{BaCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in monoklinometrischen Prismen von der Combination  $\infty\text{P} \infty . 0\text{P} . \infty\text{P} . \text{P}$ , zuweilen durch Vorherrschen des Orthopinakoids tafelförmig, mit dem Axenverhältniss  $a$  (Klinodiagonale) :  $b$  :  $c$  (Hauptaxe) = 0,948 : 1 : 1,48 und dem spitzen Axenwinkel =  $77^\circ 40'$ . *Calciumplatinchlorid*,  $\text{PtCl}_4, \text{CaCl}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ , bildet hellgelbe, warzige oder blätterige, etwas zerfließliche Krystalle. *Bleiplatinchlorid* (3),  $\text{PtCl}_4, \text{PbCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in harten hellgelben Würfeln; es wird durch viel heißes Wasser unter Abscheidung von Chlorblei zersetzt. Die Doppelsalze der Magnesiareihe haben die allgemeine Formel  $\text{PtCl}_4, \text{MCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Sie sind sehr leicht löslich, das Kupfersalz selbst zerfließlich, krystallisiren aber gleichwohl mit Leichtigkeit. Die mehr oder weniger gelb gefärbten Krystalle sind Combinationen eines Rhomboëders erster Ordnung mit einem gewöhnlich vorwiegenden Prisma zweiter Ordnung; sie zeigen zuweilen monoklinometrischen oder auch tetragonalen Habitus. Topsøe beschreibt die folgenden :

Doppelsalze  
des Platin-  
chlorids und  
Platin-  
bromids.

(1) Oversigt over det Kongelige danske Videnskabernes Selskabs Forhandling 1868, 123; im Auszug Résumé du Bulletin de la société royale danoise des sciences pour l'année 1868; N. Arch. ph. nat. XXXV, 58. — (2) Pogg. Ann. XVII, 250. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1867, 320.



Doppelsalze des Platin- chlorids und Platin- bromids.	Werth der Axe c (a = 1)	Endkantenwinkel d. Grundrhomboëders
$\text{PtCl}_4, \text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	0,5169	127°17'
$\text{PtCl}_4, \text{MnCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	0,5310	126°10'
$\text{PtCl}_4, \text{FeCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	0,5144	127°30'
$\text{PtCl}_4, \text{NiCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	0,5162	127°22'
$\text{PtCl}_4, \text{CoCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	0,5140	127°32'
$\text{PtCl}_4, \text{ZnCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	0,5169	127°18'
$\text{PtCl}_4, \text{CdCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	0,5235	126°46'
$\text{PtCl}_4, \text{CuCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	0,5219	126°53'.

Das Magnesia- und Mangansalz krystallisiren nur oberhalb 20° in dieser Form, bei niedrigerer Temperatur dagegen mit 12 Mol. Wasser in unregelmässig ausgebildeten Combinationen zweier Rhomboëder mit einem Prisma zweiter Ordnung; diese beiden Salze sind ebenfalls isomorph.

	Axe c	Endkantenwinkel
$\text{PtCl}_4, \text{MgCl}_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$	0,7057	113°40'
$\text{PtCl}_4, \text{MnCl}_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$	0,7073	113°34'.

*Saures Platinbromid*,  $\text{PtBr}_4, 2 \text{HBr} + 9 \text{H}_2\text{O}$ , erhielt Topsöe durch Auflösen von Platinschwamm in einer Mischung von Salpetersäure und überschüssigem Bromwasserstoff und Verdampfen der Lösung über Aetzkalk in carmoisinrothen, durchsichtigen, sehr zerfließlichen Prismen, die einem klinometrischen System anzugehören scheinen. Bei 100° schmelzen sie, entwickeln Wasser, Bromwasserstoff und Brom, und hinterlassen schliesslich eine feste Masse von Platinbromür,  $\text{PtBr}_3$ , und unzersetztem saurem Platinbromid. Neutrales Bromid lässt sich auf diesem Wege nicht erhalten. Zur Darstellung des Bromürs erhitzt man das saure Bromid auf 200°, bis es in eine feste gelbe Masse verwandelt ist, und laugt diese mit kochendem Wasser aus, wo das Bromür als grünbraunes, in Wasser unlösliches, in Bromwasserstoff und Bromkalium ziemlich leicht lösliches Pulver zurückbleibt. Dasselbe widersteht einer Temperatur von 240° kurze Zeit, zersetzt sich aber theilweise schon bei längerem Erhitzen auf 200°. *Bromsalpetrigs Platinbromid*,  $\text{PtBr}_4, 2 \text{NÖBr}$ , bildet sich, wenn

Platin mit einer Mischung von Bromwasserstoff und überschüssiger Salpetersäure behandelt wird. Es scheidet sich als dunkelbraunes, metallglänzendes, aus mikroskopischen Würfeln bestehendes Pulver ab, das an der Luft unter Entwicklung von bromsalpetriger Säure zerfließt und durch Wasser unter Entwicklung von Untersalpetersäuredämpfen zersetzt wird (1). *Ammoniumplatinbromid*,  $\text{PtBr}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br}$ , wird durch Fällung als krystallinisches orangefarbenes Pulver erhalten, das in 200 Thl. Wasser gelöst durch Verdunstung große glänzende carmoisinrothe Cubooctaëder liefert. *Natriumplatinbromid*,  $\text{PtBr}_4 \cdot 2\text{NaBr} + 6\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in unregelmässig ausgebildeten, meist tafelförmig entwickelten triklinometrischen Prismen und ist mit der von Margnac (2) beschriebenen Chlorverbindung isomorph. — Die folgenden Doppelsalze wurden durch Sättigen des sauren Platinbromids mit dem entsprechenden kohlens. Salze erhalten. *Baryumplatinbromid* und *Strontiumplatinbromid* bilden carmoisinrothe blätterige, etwas zerfließliche und wegen ungenügender Ausbildung nicht meßbare Krystalle. Sie haben die Formel  $\text{PtBr}_4 \cdot \text{MBr}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  und scheinen isomorph zu sein. *Bleiplatinbromid*,  $\text{PtBr}_4 \cdot \text{PbBr}_2$ , krystallisirt in glänzenden rothbraunen Körnern; es ist in wenig Wasser leicht löslich, wird aber durch größere Mengen desselben theilweise, unter Abscheidung von Bromblei, zersetzt. *Kupferplatinbromid*,  $\text{PtBr}_4 \cdot \text{CuBr}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , bildet große tafelförmige, scheinbar rhombische, zerfließliche Krystalle. *Nickelplatinchlorid*,  $\text{PtBr}_4 \cdot \text{NiBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , schieft in bräunlich-grünen Combinationen eines Rhomboëders mit einem Prisma zweiter Ordnung an (Axenver-

Doppelsalze  
des Platin-  
chlorids und  
Platin-  
bromids.

(1) Für die analoge Chlorverbindung hat Weber die Formel  $\text{PtCl}_4 \cdot \text{NO}_2\text{Cl} + \text{HO}$  aufgestellt (Jahresber. f. 1867, 319, woselbst  $\text{NO}_2\text{Cl}$  statt  $\text{NO}_3\text{Cl}$  zu lesen ist). Wie Topsøe mittheilt ist jedoch diese Verbindung nach einer im Jahre 1865 ausgeführten Untersuchung von Jørgensen (Videnskabsberetning Selskabs Skrifter [5] VI, 8) mit der Formel  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$  ebenfalls wasserfrei. — (2) Jahresber. f. 1855, 421.

Doppelsalze  
des Platin-  
chlorids und  
Platin-  
bromids.

hältnifs  $a : c = 1 : 0,5136$ ; Endkantenwinkel  $= 127^{\circ}34'$ ) und ist mit dem Chlordoppelsalz isomorph. Die Krystalle sind etwas zerfließlich. Die Doppelsalze des *Magnesiums*, *Mangans*, *Zinks* und *Kobalts* haben die allgemeine Formel  $PtBr_4, MBr_2 + 12 H_2O$ . Sie sind sehr löslich, krystallisiren aber leicht in unregelmäßig ausgebildeten rhomboëdrischen Combinationen, welche mit denen der entsprechenden Chlorverbindungen von gleichem Wassergehalt übereinstimmen.

	Werth der Axe c des Rhomboëders ( $a = 1$ )	Endkantenwinkel des Rhomboëders
$PtBr_4, MgBr_2 + 12 H_2O$	0,6974	$114^{\circ}12'$
$PtBr_4, MnBr_2 + 12 H_2O$	0,7025	$118^{\circ}53'$
$PtBr_4, ZnBr_2 + 12 H_2O$	0,6989	$114^{\circ}6'$
$PtBr_4, CoBr_2 + 12 H_2O$	0,6979	$114^{\circ}10'$

Gleichen Wassergehalt hat auch das *Kalkdoppelsalz*,  $PtBr_4, CaBr_2 + 12 H_2O$ , das in kleinen carmoisinrothen, zu Messungen nicht geeigneten Krystallen anschießt. — Nach diesen Resultaten sind die Doppelsalze des Platinchlorids sowohl mit denen des Platinbromids als auch mit den von Marignac (1) untersuchten Doppelfluoriden des Zinns, Titans, Zirkoniums und Siliciums und, nach Untersuchungen von Jorgensen (2), welche Topsöe anführt, auch mit den Doppelsalzen des Zinnchlorids isomorph. Topsöe sieht hierin einen genügenden Grund, das Platin (und vielleicht einige der verwandten Metalle) als der Gruppe des Siliciums und Zinns angehörig zu betrachten.

(1) Jahresber. f. 1859, 106; f. 1860, 134. — (2) Jorgensen, über Dessen Untersuchung uns keine Quelle vorliegt, stellte für die folgenden Doppelsalze die Zusammensetzung und rhomboëdrische Krystallform fest:

	Endkantenwinkel des Rhomboëders
$SnCl_4, MgCl_2 + 6 H_2O$	$128^{\circ}$
$SnCl_4, MnCl_2 + 6 H_2O$	$127^{\circ}7'$
$SnCl_4, NiCl_2 + 6 H_2O$	$128^{\circ}17'$
$SnCl_4, CoCl_2 + 6 H_2O$	$127^{\circ}50'$

Die S. 174 erwähnte flüchtige Platinverbindung, welche Schützenberger gelegentlich Seiner Versuche über die Darstellung von Chlorkohlenoxyd beobachtete, wird nach Denselben (1) am besten erhalten, indem man eine 1 Meter lange schwer schmelzbare Glasröhre an einem Ende auf eine Länge von 0,4 Meter mit Platinschwamm füllt und das andere Ende in einen langhalsigen tubulirten Kolben münden läßt, in dessen Tubulus eine gebogene, durch Wasser gesperrte Glasröhre eingesetzt ist. Erhitzt man den mit Platin gefüllten Röhrentheil zum schwachen Dunkelrothglühen, während ein trockenes Gemenge von Chlor und überschüssigem Kohlenoxyd durchgeleitet wird, so gelingt es leicht, alles oder fast alles Platin zu verflüchtigen. Das sublimirte gelbe Pulver, das sogleich in trockene Glasgefäße zu verschließen ist, scheint nach der Temperatur und den anderen Bedingungen der Darstellung verschiedene Verbindungen zu enthalten, da der Schmelzpunkt desselben von 130° bis 150° schwanken kann. Es löst sich in der Wärme leicht in Carbonperchlorid und scheidet sich beim Erkalten in glänzenden Nadeln wieder ab. Rasch und stark erhitzt zerfällt es unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Chlorkohlenoxyd und Hinterlassung von Platin. Da die Zersetzungstemperatur der neuen Verbindung derjenigen sehr nahe liegt, bei welcher sie sich verflüchtigt, so gelingt die Destillation nur bei mäßigem Erhitzen in einem Gasstrom. An feuchter Luft schwärzt sich die Verbindung, durch Wasser wird sie augenblicklich zersetzt, indem Kohlensäure und Kohlenoxyd unter Aufbrausen entweichen; die Flüssigkeit enthält Salzsäure (Oxalsäure und Ameisensäure waren in derselben nicht nachzuweisen) und fein zertheiltes schwarzes Platin (mit einem

Diplatin-  
carbonyl-  
tetrachlorid.

(1) Compt. rend. LXVI, 666; Ann. chim. phys. [4] XV, 100; Bull. soc. chim. [2] X, 188; J. pharm. [4] IX, 218; im Auss. Zeitschr. Chem. 1868, 321; J. pr. Chem. CVII, 126; Chem. Centr. 1869, 628; Sill. Am. J. [2] XLVII, 428.

geringen, 2 bis 3 pC. betragenden Chlorgehalt), das noch unter der Glühhitze, zuweilen unter Erglühen, in dichtes graues Metall übergeht. Nach der Analyse der durch Umkrystallisiren gereinigten, in einem Strom von trockener Luft bei 50° getrockneten Verbindung legt Schützenberger derselben die Formel  $(\text{GO})_2\text{Pt}_2\text{Cl}_4$  bei (die vielleicht in  $\text{GOPtCl}_2 + \text{G}_2\text{O}_2\text{PtCl}_2$  zu zerlegen sei) und bezeichnet sie als *Diplatincarbonyltetrachlorid*.

Ammoniakalische Platinverbindungen.

J. Thomsen (1) hat eine Klasse von Doppelsalzen des Platinchlorürammoniaks entdeckt, welche mit den von Buckton (2) beschriebenen in der Zusammensetzung übereinstimmen, in ihren Eigenschaften aber von denselben verschieden sind. Sie bilden sich, wenn eine Lösung von Platinchlorürammoniak (3) oder auch von Platinchlorür mit der ammoniakalischen Lösung eines Metallsalzes gefällt wird, sind sämmtlich (meistens in langen Prismen) krystallisirbar und in der Regel gefärbt (das Kupfersalz violett, das Nickelsalz graugelb, das Cadmiumsalz orange, das Zinksalz rothgelb und das Silbersalz hellrosenfarben). Sie widerstehen, mit Ausnahme des Silbersalzes, einer Temperatur von 120°, zersetzen sich aber bei stärkerem Erhitzen unter Entwicklung von Chlorammonium, Salzsäure und Stickstoff, indem sie einen Rückstand von Platin und Metallchlorid lassen. In Wasser und Ammoniak sind sie unlöslich oder fast unlöslich, leichtlöslich dagegen in Salzsäure, wodurch sie sich von den Buckton'schen Verbindungen unterscheiden, die sich in Wasser leicht, in Salzsäure nur schwierig lösen. — Das Kupfersalz dieser Reihe wurde schon von Millon und Commaille (4) durch Zusatz von Platinchlorid zu einer concentrirten ammoniakalischen

(1) Oversigt over det Kongelige danske Videnskabernes Selskabs Forhandling 1867, 225; im Ausz. Résumé du Bull. de la société royale danoise des sciences pour l'année 1867, 42. — (2) Jahresber. f. 1852, 425. — (3) Eine Lösung von Platinchlorürammoniak erhält man nach Thomsen am einfachsten, indem man in einer neutralen Lösung von Platinchlorid Kupferchlorür auflöst und das Kupfer durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak abscheidet. — (4) Jahresber. f. 1863, 269.

Lösung von Kupferchlorür erhalten und als  $\text{CuCl}$ ,  $\text{PtCl}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  betrachtet. Neutralisirt man die salzs. Lösung desselben mit Ammoniak, so wird alles Kupfer als Oxychlorid gefällt und die mit Salzsäure gesättigte Lösung giebt dann durch Verdunsten Platinchlorürammoniak. Behandelt man das in Wasser vertheilte Salz mit einer ungenügenden Menge von Schwefelwasserstoff, so wird die Flüssigkeit durch freies Ammoniak stark alkalisch und giebt, von dem Schwefelkupfer abfiltrirt und mit Salzsäure neutralisirt, ebenfalls krystallisirtes Platinchlorürammoniak. Aus diesem Verhalten und aus der Bildungsweise leitet Thomsen für das Kupfersalz die Formel  $\text{PtCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cu}$  ab. Die Beziehungen der neuen Verbindungen zu den verwandten erschließt Er aus Folgendem. Eine Lösung des Chlorids der ersten Reiset'schen Base,  $\text{NH}_4\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Pt}$  (1), giebt mit einer sauren Lösung von Kupferchlorid eine Fällung des Salzes von Buckton, mit einer sauren Lösung von Platinchlorür das grüne Magnus'sche Salz. Dem Buckton'schen Salz legt Thomsen daher die Formel  $\text{CuCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Pt}$  bei, dem Salz von Magnus die Formel  $\text{PtCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Pt}$ . Das letztere ist, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, intermediär zwischen den Salzen von Buckton und Thomsen.

*Salz von Buckton :*

$\text{RCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Pt}$ . Löslich in Wasser, unlöslich in Salzsäure.

*Salz von Magnus :*

$\text{PtCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Pt}$ . Unlöslich in Wasser, unlöslich in Salzsäure.

*Salz von Thomsen :*

$\text{PtCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{R}$ . Unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure.

Die allgemeine Formel aller dieser Verbindungen ist demnach  $\text{RCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Q}$ , in welcher R oder Q oder auch beide Platin bezeichnen.

(1) Das Chlorid der ersten Reiset'schen Base bildet sich nach einer Beobachtung von Thomsen auch, unter Abscheidung vom Schwefel, wenn das Chlorid der Gros'schen Base, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff vollständig zersetzt wird.

Verarbeitung  
der Platin-  
rückstände.

R. Bunsen (1) hat eine Methode zur Verarbeitung derjenigen Platinrückstände beschrieben, welche (in den russischen Münzstätten) erhalten werden, indem man die mit Königswasser bereitete Lösung des Platinerzes nach der Fällung des Platins zur Abscheidung der gelösten Metalle mit Eisen reducirt. Es ist Ihm gelungen, dieses vorzugsweise an Palladium und Rhodium reiche, aber mit Ausnahme des Osmiums auch alle übrigen Platinmetalle enthaltende Gemenge ohne erheblichen Verlust in die einzelnen Bestandtheile zu zerlegen und insbesondere das Rhodium daraus nach einem ziemlich einfachen Verfahren in reinem Zustand zu erhalten. — Behandelt man diese Rückstände zur Extraction des Platins und Palladiums mit Königswasser, so lösen sich das Rhodium, Iridium und Ruthenium, weil sie theils in fein zertheiltem Zustande, theils als Sesquioxhydrat vorhanden sind, ebenfalls in erheblicher Menge auf. Die Trennung derselben gelingt aber leicht, wenn man den Rückstand (1 Kilogr.) mit  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts Salmiak gemengt in einem hessischen Tiegel schwach glüht, bis der Salmiak verflüchtigt ist und nur noch Dämpfe von Chloreisen entweichen, und hierauf das Product, welches die Kieselsäure jetzt in pulveriger Form und das Iridium, Rhodium und Ruthenium im unlöslichen Zustande, die fremden Metalle aber z. Th. regulinisch, z. Th. als Chlorverbindungen enthält, mit dem 2- bis 3 fachen Gewicht roher Salpetersäure bis zur Syrupconsistenz eindampft. Die hierbei aus den Chlormetallen entstehende Salzsäure reicht zur Auflösung des Platins als Bichlorid aus und das noch vorhandene metallische Kupfer und Eisen reducirt das gebildete Palladiumoxyd zu Oxydul, so daß dasselbe als Chlorür in Lösung

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 265; im Auszug J. pr. Chem. CV, 350; Zeitschr. Chem. 1869, 3; Chem. Centr. 1868, 881; Bull. soc. chim. [2] XI, 308; Phil. Mag. [4] XXXVI, 258.

geht und durch Chlorkalium nicht gefällt wird. Der Abdampfrückstand wird mit Wasser ausgezogen, die von dem unlöslichen Antheil B abfiltrirte Lösung mit Chlorkalium gefällt und das erhaltene fast reine Kaliumplatinchlorid zuerst mit Chlorkaliumlösung und dann mit Weingeist ausgewaschen (die weingeistige Waschlösung wird nicht mit der anderen vereinigt). Die filtrirte Flüssigkeit sättigt man in einer verschließbaren Flasche unter öfterem Umschütteln vollständig mit Chlor, wodurch alles Palladium als zinnoberrothes Kalumpalladiumchlorid, gemengt mit Platin-, Rhodium- und Iridiumdoppelsalz, gefällt wird. Die hierbei bleibende Lauge hinterläßt, wenn sie mit Salzsäure nicht ganz zur Trockne verdampft und die Masse mit wenig Wasser zerrieben wird, um die löslichen Salze zu entfernen, einen schmutzig-gelben unlöslichen Antheil, der gesammelt, gewaschen, mit Natronlauge unter Zusatz von wenig Alkohol gekocht und mit Salzsäure bis zur Wiederauflösung des Niederschlages versetzt, eine Lösung giebt, aus welcher durch Sättigen mit Chlorkalium noch eine kleine Menge Kaliumplatinchlorid gefällt wird. In der Mutterlauge dieser Operation bleibt von den durch Zink fällbaren Metallen nur noch Kupfer zurück. — Der zinnoberrothe Palladiumniederschlag wird in kochendem Wasser gelöst (wodurch theilweise Reduction des Palladiumchlorids erfolgt), mit Oxalsäure (60 Grm. für 1 Kil. des angewandten Rückstandes) verdampft und in Chlorkaliumlösung wieder aufgenommen, welche abermals fast reines Kaliumplatinchlorid ungelöst zurückläßt. Das braune Filtrat setzt bei gelindem Verdampfen zuerst lauchgrüne Krystalle von Kalumpalladiumchlorür ab und hierauf, nachdem ein geringer Eisen- und Kupfergehalt durch Neutralisiren mit Natronlauge entfernt worden ist, durch vorsichtige Fällung mit nicht überschüssigem Jodkalium den Rest des Palladiums als Jodmetall (1). Aus der Mutterlauge, welche

Verarbeitung  
der Platin-  
rückstände.

(1) Um aus diesem Jodpalladium das Jod in der Form von Jodwasserstoff wieder zu gewinnen, wird es in einer tubulirten Retorte,



Verarbeitung  
der Platin-  
rückstände.

noch etwas Rhodium und Iridium enthalten kann, scheidet man dieselben durch Eindampfen mit Jodkalium zur Trockne als Jodmetalle ab, welche in Königswasser gelöst werden, um die beiden Metalle dann durch saures schwefligs. Natron zu trennen (vgl. S. 286).

Dem in Salpetersäure unlöslichen Antheil B (S. 281) des Rückstandes können die Platinmetalle in der zur weiteren Bearbeitung geeigneten Form, wie bekannt, durch Schmelzen mit Zink entzogen werden, vollständig und ohne Verlust aber nur dann, wenn die auf dem schmelzenden Metalle entstehende und die Benetzung der Platinmetalle durch dasselbe hindernde Oxydhaut durch Zusatz von Chlorzink oder durch Aufstreuen von Salmiak (der sich mit dem Zink zu Chlorzink, Ammoniak und Wasserstoff umsetzt) fortwährend entfernt wird. Indem das gebildete Zinkoxyd beständig vom Chlorzink aufgenommen wird, erhält das geschmolzene Metall den Glanz und die Beweglichkeit des reinen Quecksilbers, benetzt die Metalle leicht und löst diejenigen, welche Zinklegirungen bilden, auf; etwa vorhandene Chloride und Oxyde der Platinmetalle werden in Berührung mit der Chlorzinkschicht durch das unter gelindem Aufwallen entweichende Ammoniak- und Wasserstoffgas reducirt. Um die Schmelzung bei möglichst niederer Temperatur (unter dem Kochpunkt des Chlorzinks) ausführen zu können, sind auf 1 Theil der zu erwartenden Platinmetalle 20 bis 30 Th. Zink anzuwenden.

deren Hals vor der Lampe senkrecht nach Unten ausgesogen und in deren Tubulus ein mit Asbest unwickeltes Zuleitungsrohr mit Gyps fest eingekittet ist, durch einen langsamen Wasserstoffstrom zersetzt, indem man die Retorte in einem Magnesiebad durch eine Dreiflüßerlampe hinlänglich erhitzt, um nur wenig Wasserstoff entweichen zu lassen. Der ausgesogene Retortenbals mündet in eine Flasche dicht über einer Wasserschichte, welche den Jodwasserstoff absorbiert. Das zurückbleibende Metall muß zur Entfernung kleiner Mengen von Palladiumsubjodür, die es in Salpetersäure theilweise unlöslich machen, noch kurze Zeit im Wasserstoffstrom stark erhitzt werden.

Man schmilzt demnach in einem 2 Liter fassenden hessischen Tiegel 3 bis 3,5 Kil. käuflicher Zinkabfälle unter einer Chlorzinkschichte unter zeitweiligem Zusatz von trockenem Salmiak, trägt den zuvor mit etwas Salmiak geglähten, 0,4 Kil. wiegenden Rückstand ein und erhält die Temperatur 2 bis 3 Stunden lang wenig über dem Schmelzpunkt der gebildeten Legirung, indem man das Zähwerden der letzteren durch Zusatz von Salmiak hindert. Die erkaltete Schmelze besteht aus drei Schichten: einer oberen, die kein Platinmetall mehr enthält, einer unbedeutenden mittleren, in welcher sich wenige Partikeln einer Zinklegirung finden, und einer unteren metallischen, oft sehr schön krystallisirten. Man trennt die oberen Schichten durch einen Hammerschlag, isolirt aus der zerkleinerten mittleren den metallischen Antheil durch Abschlämmen und vereinigt denselben mit dem Regulus, den man nun nochmals unter Aufstreuen von Salmiak mit 0,5 Kil. Zink umschmilzt und durch Eingießen in Wasser granulirt. Die Granalien werden mit roher rauchender Salzsäure behandelt, in welcher sich das Zink in ganz kurzer Zeit unter stürmischer Gasentwicklung löst, während sich die Platinmetalle als schweres, leicht durch Decantiren auszuwaschendes Pulver absetzen. Die hierbei erhaltene Lösung liefert das zur nächsten Aufschließung erforderliche Chlorzink. Die Platinmetalle enthalten noch erhebliche Mengen von Blei, Kupfer, Eisen und Spuren von Zink und können davon nicht durch Salpetersäure oder Königswasser (welche auch die Platinmetalle z. Th. lösen, z. Th. in schwer filtrirbare Oxyde verwandeln), leicht aber durch Digeriren mit Salzsäure, welche in Folge des durch die Platinmetalle veranlaßten Stromes (1) auch Blei und Kupfer unter Ent-

Verarbeitung  
der Platin-  
rückstände.

(1) Der Wasserstoff wird durch Electrolyse an den Platinmetallen frei, das Chlor tritt an dem positiven Metalle auf und verbindet sich mit demselben. — Für die Leichtigkeit, mit welcher sich alle Metalle, die

Verarbeitung  
der Platin-  
schmelze.

wicklung von Wasserstoff aufnimmt, entzogen werden. Das so aus dem Zinkregulus abgeschiedene, abwechselnd mit Salzsäure und Wasser digerirte Metallgemenge bildet ein feines schwarzes Pulver und besteht im Wesentlichen aus Rhodium und Iridium, mit mehr oder weniger der ursprünglich vorhandenen Platinmetalle und Spuren von Kupfer, Blei, Eisen und Zink gemengt; es besitzt die Eigenschaft, bei mäßigem Erhitzen schwach mit Feuererscheinung zu explodiren, ohne dabei irgend eine gas- oder dampfförmige Substanz auszugeben; das geglühte erkaltete Pulver bewirkt in Berührung mit dem nicht geglühten die Explosion, welche auf der Aufhebung eines eigenthümlichen allotropen Zustandes zu beruhen scheint, schon in der Kälte. Zur Aufschliessung dieses Metallpulvers wird dasselbe mit der 3- bis 4fachen Menge fein gepulverten wasserfreien Chlorbaryums innig zusammengerieben und in einem Strom von trockenem Chlor auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher Glas noch nicht erweicht. Zweckmäßig vertheilt man hierzu die Mischung in mehrere Kölbchen von 150 bis 250 CC. Capacität, die zur Hälfte gefüllt und durch Kautschukstöpsel verschlossen werden, in welche

sich zu Iridium z. B. positiv verhalten, bei Gegenwart desselben in Salzsäure lösen, führt Bunsen einige Belege an. Erhitzt man Kupferblech mit Salzsäure auf 100° und setzt einige Tropfen einer Iridiumlösung zu, so beginnt die Wasserstoffentwicklung und Lösung des Kupfers, sobald sich auf demselben das Iridium niederschlägt. Es entwickeln ferner die folgenden Metalle mit mäßig concentrirter Salzsäure bei gleich großer Oberfläche und bei 100° in 20 Minuten für sich die unter I, nach Zusatz von Chloriridiumkalium die unter II gegebenen Wasserstoffvolumen :

	I	II
Palladium	0	1,5
Kupfer	0	18,4
Blei	28,5	58,0
Nickel	70,8	242,4
Zinn	80,0	920,0
Cadmium	9,1	1040,0.

eine bis auf den Boden reichende Zuleitungsröhre und eine unter dem Stöpsel mündende Ableitungsröhre eingesetzt sind. Man verbindet vier oder sechs so beschickter Kölbchen, horizontal in Kupferbüchsen eingelegt und in diesen in gebrannte Magnesia vollkommen eingebettet, mit einander, läßt in das erste derselben den durch Schwefelsäure getrockneten Chlorstrom eintreten und leitet aus dem letzten das entweichende Gas in einen mit Holzkohle und Kalkhydrat gefüllten Condensator. Sobald durch den Chlorstrom die atmosphärische Luft aus dem Apparate verdrängt ist, erhitzt man jede Kupferbüchse durch einen Dreibrenner und unterhält einen kräftigen Chlorstrom etwa 3 Stunden oder überhaupt so lange, bis sich im Halse aller Kolben ein gleich starker Sublimat von Eisenchlorid gebildet hat. Man zerlegt nun den Apparat, entfernt aus dem Hals der Kolben den Sublimat von Eisenchlorid mittelst Filtrirpapier und laugt die dunkelrostbraune nur wenig gewinterte Masse mit Wasser aus. Der unaufgeschlossene Rückstand enthält alles im ursprünglichen Material vorhandene Ruthenium; er wird mit Wasserstoff reducirt und mit Zink in der oben angegebenen Weise extrahirt. Die wässerige Lösung des aufgeschlossenen Antheils enthält neben Chlorbaryum Rhodium, Iridium, Kupfer, Blei, Eisen, Zink und kleine Mengen der übrigen Platinmetalle. Sie wird zum Sieden erhitzt, durch Schwefelsäure vom Baryt befreit und dann, um die Platinmetalle von den fremden Bestandtheilen zu trennen, der Reduction mit Wasserstoff in der früher angegebenen Weise (1) unterworfen, indem man den mit Flüssigkeit nur zur Hälfte gefüllten Kolben in einem Wasserbade nahe auf 100° erhitzt. Die Reduction beginnt sogleich und ist (für etwa 100 Grm. Platinmetalle) in 5 bis 6 Tagen vollendet; sie läßt sich beschleunigen, wenn die freigewordene Salzsäure von Zeit zu

(1) Jahresber. f. 1867, 317.

Verarbeitung  
der Platin-  
rückstände.

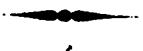
Zeit durch Eindampfen entfernt wird. Zuerst scheiden sich Palladium und Platin, später vorwiegend Rhodium und zuletzt hauptsächlich Iridium ab. Man unterbricht zweckmäßig die Operation, wenn die Lösung eine grünlichgelbe Farbe angenommen hat und extrahirt aus der Flüssigkeit den Rest des Iridiums durch Verdampfen. Glühen mit kohlen. Natron und Kochen der ausgelaugten Schmelze mit Königswasser, um es einer späteren Aufschliessung mit Chlorbaryum zuzusetzen. Die abgeschiedenen Platinmetalle behandelt man mit Königswasser, fällt aus der Lösung Platin und Palladium, wie S. 281 angegeben, und aus der Mutterlauge kleine Mengen von Rhodium und Iridium durch anhaltendes Kochen mit Jodkaliumlösung als Jodmetalle. Die so mit Königswasser extrahirten und dabei theilweise oxydirten Metalle werden nahe bei Glühhitze mit Wasserstoff reducirt und durch Aufschliessen mit Chlorbaryum im Chlorstrom in reine Chlormetalle verwandelt. Aus der Lösung derselben fällt man die letzten Spuren von Platin und Palladium wie oben angegeben, dampft zur Trennung des Iridiums und Rhodiums die braunrothe Flüssigkeit mit Salzsäure ein, filtrirt, versetzt mit einem grossen Ueberschuss von saurem schwefl. Natron und überlässt in der Kälte einige Tage der Ruhe. Es scheidet sich dann das Rhodium unter Entfärbung der Flüssigkeit langsam als amorphes citrongelbes schwefl. Doppelsalz ab, das nach dem Auswaschen fast vollkommen rein ist. Durch Erwärmen der Lösung im Wasserbade erhält man eine zweite, gelblich-weiße, ebenfalls wesentlich aus dem Rhodiumsalz bestehende Fällung; das auf ein kleines Volum verdampfte Filtrat giebt schliesslich einen flockigen, weislichgelben Niederschlag, der vorzugsweise Iridium enthält, und einen aus Krystallschuppen bestehenden, welcher nicht in allen Eigenschaften mit der Iridiumverbindung übereinstimmt, aber noch nicht näher untersucht worden ist. In der Mutterlauge bleiben nur noch Spuren von Platinmetallen zurück. — Zur Scheidung des Iridiums und Rhodiums trägt man die Niederschläge

in kleinen Portionen in concentrirte, in einem Platintiegel erhitzte Schwefelsäure ein und setzt das Erhitzen nach der Verflüchtigung der schwefligen Säure noch bis zur Verjagung der freien Schwefelsäure und bis zur Bildung von zweifach-schwefels. Natron fort. Kocht man nun den Tiegelinhalt mit Wasser, so löst sich das Iridium als schwefels. Salz mit tief chromgrüner Farbe, während das schwefels. Rhodiumoxyd als schweres, sich rasch absetzendes fleischrothes Natrondoppelsalz zurückbleibt, das in Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unlöslich ist, bis über 280° ohne Zersetzung erhitzt werden kann und durch Glühen in metallisches Rhodium und schwefels. Natron zerfällt; es wird mit Wasser und Königswasser ausgekocht und durch Decantation ausgewaschen. Nach diesem Verfahren giebt jedoch nur der erste, in der Kälte gebildete Niederschlag sogleich reines Rhodium. die späteren iridiumreicheren Fällungen liefern dagegen noch ein iridiumhaltiges Metall. Es ist daher nothwendig, das nach der Behandlung mit Schwefelsäure bleibende unreine, an seiner brännlichen Farbe erkennbare Salz durch Glühen zu zersetzen und das abgeschiedene Metall nochmals mit Chlorbaryum gemischt im Chlorstrom aufzuschließen, um es zum zweitenmale in derselben Weise zu reinigen. Die grüne rhodiumfreie Iridiumlösung wird in einer Platinschale concentrirt, dann in einem Porcellantiegel im Sandbade bis zur Verjagung der freien Schwefelsäure erhitzt und der Rückstand zuletzt in einem hessischen Tiegel stark geglüht. Das zurückbleibende Gemenge von schwefels. Natron und Iridiums sesquioxid hinterläßt nach dem Auskochen mit Wasser und Waschen durch Decantiren das letztere rein. — Bunsen erhielt nach dem hier beschriebenen Verfahren aus 1 Kilogr. der Rückstände der Petersburger Münze (die jedoch eine wechselnde Zusammensetzung zeigen) :

Verarbeitung  
der Platin-  
rückstände.

Kaliumplatinchlorid . . . .	117,5 Grm.
Jodpalladium . . . . .	77,0 "
Kaliumpalladiumchlorür . . .	19,0 "
Schwefels. Rhodiumoxydnatron	88,2 "
Iridiumsesquioxyd . . . . .	9,1 "
Rutheniumhaltiges Iridium . .	4,5 "

Palladium. Ueber das Verhalten des Palladiums zu nascirendem Wasserstoff siehe S. 137.



# Organische Chemie.

A. Baeyer (1) bespricht, veranlaßt durch die von <sup>Allgemein-</sup> ihm beobachtete Umwandlung der Hydromellithsäure beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in eine isomere Säure, die Umlagerung der Atome im Molecul von Verbindungen. Er setzt voraus, daß die Hydromellithsäure  $C_6H_6(CO_2H)_6$  an jedem Kohlenstoffatom des Benzolkerns 1 Atom Wasserstoff und einmal  $CO_2H$  enthalte, und findet die einzige Erklärung ihrer isomeren Umwandlung darin, daß H und  $CO_2H$  ein- oder mehreremale ihre Plätze tauschen. Die Isohydromellithsäure scheint sich wesentlich durch größere Beständigkeit von der Hydromellithsäure zu unterscheiden, obgleich sie, wie Baeyer annimmt, zweimal  $CO_2H$  von einem Kohlenstoffatom gebunden enthält. Die aus Aethylidenbromid bei Behandlung mit Cyankalium entstehende Säure ist dagegen gewöhnliche Bernsteinsäure, während ohne Umlagerung die isomere Säure, welche zweimal  $CO_2H$  von demselben Kohlenstoffatom gebunden enthält, entstanden sein würde. Hier könnte jedoch

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 119; Zeitschr. Chem. 1868, 720; Chem. Centr. 1868, 1051.



Allgemeines. die Umlagerung der Atome schon bei der Bildung des Cyanids erfolgt sein.

Baeyer erinnert an ähnliche Verwandlungen von Fumarsäure und Maleinsäure, sowie Citraconsäure, Itaconsäure und Mesaconsäure, wo der Vorgang doch weniger leicht zu verfolgen sei, als bei der Umwandlung der Fleischmilchsäure in gewöhnliche Milchsäure, wo  $\Theta H$  näher an das mit  $G\Theta_2H$  verbundene Kohlenstoffatom trete. Insofern Brenzcatechin und Hydrochinon öfters zusammen auftreten, wo nur eines derselben vermuthet werden sollte, hält Baeyer es für wahrscheinlich, daß wenn ersteres  $\Theta H$  in der Stellung 1,3 enthalte, in letzterem diese Stellung 1,2 sei, da der Austausch am Leichtesten an benachbarten Kohlenstoffatomen erwartet werden dürfe.

C. Gräbe (1) hat Seine Ansichten über die s. g. Additionsproducte der aromatischen Verbindungen näher entwickelt. Dieselben stimmen mit der schon öfters (2) dargelegten Theorie im Wesentlichen überein, daß zwei durch je zwei Affinitäten vereinigte Kohlenstoffatome im Stande sind, indem sie sich mit nur je *einer* Affinität binden, zwei einwerthige Atome (Chlor, Brom, Wasserstoff u. s. w.) aufzunehmen, und indem Er die von Kekulé aufgestellte Hypothese über die Structur des Benzols adoptirt, nach welcher in dem Benzol drei solcher Kohlenstoffpaare vorhanden sind, erklärt er hierdurch die Bindung von 2, 4 oder 6 At. Chlor oder Wasserstoff durch das Benzol. Die in letzterem Falle entstehenden Verbindungen  $C_6H_8$ ,  $C_6H_{10}$  und  $C_6H_{12}$  bezeichnet Er resp. als *Benzolon*, *Benzolin* und *Benzolen*, das *Benzolchlorid*  $C_6H_5Cl$  entsprechend als *Hexachlorbenzolen*.

Reduction  
organischer  
Verbindun-  
gen.

A. Baeyer (3) hat statt der von Berthelot ange-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 66; Chem. Centr 1868, 936. —  
(2) Vgl. z. B. Buff, theoret. Chem. 125. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 127; Chem. Centr. 1868, 946; Zeitschr. Chem. 1868, 445; Bull. soc. chim. [2] X, 41.

wendeten concentrirten wässerigen Jodwasserstoffsäure zur Reduction aromatischer Körper die trockene Verbindung dieser Säure mit Phosphorwasserstoff auf verschiedene Kohlenwasserstoffe einwirken lassen. Er erhielt hierbei folgende Resultate :

Reduction  
organischer  
Verbindun-  
gen.

*Benzol* wurde selbst bei Temperaturen über  $350^{\circ}$  nicht reducirt.

*Toluol* nahm 2 At. Wasserstoff auf, unter Bildung von  $C_7H_{10}$ .

*Xylol* nahm 4 At. Wasserstoff auf und gab  $C_8H_{14}$ .

*Naphtalin* verband sich schon bei  $170^{\circ}$  mit 4 At. Wasserstoff und gab  $C_{10}H_{12}$ .

A. Baeyer vermuthet, daß die Abweichung dieser Resultate von denen Berthelot's in der von Letzterem angewendeten hohen Temperatur begründet sei. (Berthelot wendet jedoch nur eine Temperatur von  $280^{\circ}$  an.) Er drückt ferner die Ansicht aus, daß der Wasserstoff von denjenigen Kohlenstoffatomen des Benzols am ersten aufgenommen werde, welche schon Methyl oder Carboxyl gebunden enthalten. Bei dem Naphtalin seien es vermuthlich die an einem Ring liegenden Kohlenstoffatome, welche den Wasserstoff ähnlich binden, wie es Gräbe für das Chlor des Tetrachlorids annimmt.

Berthelot (1) kommt, da einige Chemiker von den Seinigen abweichende Resultate erhalten haben, nochmals zurück (2) auf die zum Gelingen der Ueberführung organischer Verbindungen in gesättigte Kohlenwasserstoffe durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure einzuhaltenden Verhältnisse. Zunächst muß die Jodwasserstoffsäure ein specif. Gew. von 2,0 oder noch besser 2,026 bei  $14^{\circ}$  haben, wonach sie in 10 Grm. 6,71 Grm. trockene Säure enthält; ferner muß die Menge derselben 80- bis 100 mal so groß

(1) Bull. soc. chim. [2] X, 485; Zeitschr. Chem. 1869, 189. —

(2) Vgl. Jahresber. f. 1867, 342.

Reduction  
organischer  
Verbindun-  
gen.

als die Menge der organischen Substanz sein. Die Temperatur muß 275 bis 280° betragen und etwa 24 Stunden unterhalten werden. Wegen der häufig sehr großen Menge freiwerdenden Wasserstoffgases darf nur wenig Substanz in sehr starken Röhren angewendet werden.

Th. Swarts (1) hat die Einwirkung von Jodkalium auf zweifach-gebromte organische Körper besprochen und einige neue derartige Reactionen mitgetheilt. Bekanntlich hat schon Berthelot (2) beim Erhitzen von Aethylen- und Propylen-Bibromid mit Jodkalium und Kupfer das Brom ohne Ersatz abgeschieden, Swarts zeigt nun, daß die Gegenwart von Kupfer im Allgemeinen nicht nöthig, wohl aber zur Bindung des sonst freiwerdenden und weiter einwirkenden Jods unter Umständen zweckmäßig ist. Nach Swarts findet zunächst beim Erhitzen von Jodkalium mit Bibromiden ein Austausch zwischen Jod und Brom statt; waren die beiden Bromatome mit demselben Kohlenstoffatom verbunden (wie in der Bibromessigsäure  $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ), so bleibt das Jodsubstitutionsproduct bestehen. Befinden sich dagegen die zwei Bromatome an zwei verschiedenen (benachbarten?) Kohlenstoffatomen, so zersetzt sich die durch Austausch entstehende Jodverbindung unter Austreten von Jod, indem die Kohlenstoffatome sich doppelt binden. Als Beleg für Seine Ansicht führt Swarts folgende von ihm beobachtete Thatsachen an.

*Dichlorhydrin* mit fein zertheiltem metallischem Kupfer und Jodkalium auf 150° erhitzt, giebt *Allylkohol*, wenn auch wegen Bildung leichter flüchtiger Nebenproducte nur in geringer Menge. *Bibrombernsteinsäure* und *Isobibrombernsteinsäure* geben Fumarsäure, Citra- und Mesabibrombrenzweinsäure geben Mesaconsäure, Phenylbibrompropionsäure giebt Zimmtsäure. Diese Reactionen erfolgen sehr glatt und es ist meistens nicht nöthig, Kupfer zuzusetzen.

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 257; Instit. 1868, 245. — (2) Jahresber. f. 1857, 267.

A. Lieben (1) hat im Anschluß an Seine früheren Beobachtungen (2) über die Ersetzung des Chlors in organischen Verbindungen durch Jod weitere Versuche mitgetheilt, wonach im Allgemeinen die Chloride der Alkoholradicale durch Behandlung mit ihrem 3- bis 4fachen Gewicht concentrirter Jodwasserstoffsäure (von 1,9 specif. Gew.) bei 130° in Jodide umgewandelt werden. So wird das Aethylchlorid zu Aethyljodid (und Chlorwasserstoffsäure), Butylchlorid und Amylchlorid werden eben so in die entsprechenden Jodide verwandelt. Dagegen wurde Aethyljodid durch Erhitzen mit gesättigter Salzsäure auf 130° nur in sehr geringer Menge in Aethylchlorid verwandelt. Auch das Chloroform wird durch Erhitzen mit 11 Th. concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 125° angegriffen, wobei Chlorwasserstoffsäure und freies Jod auftreten. Neben unzersetztem Chloroform fand sich dabei eine beträchtliche Menge des von Brünig (3) entdeckten Methylenbijodids  $\text{CH}_2\text{J}_2$  vor. Lieben nimmt an, daß das zuerst durch Austausch entstandene Jodoform durch überschüssige Jodwasserstoffsäure in Methylenbijodid und freies Jod sich umgesetzt habe :



Die Ersetzung des Chlors durch Jod gelingt dagegen nicht bei den aromatischen Körpern. Das Hexachlorbenzol verändert sich bei dem Erhitzen mit dem 8fachen Gewicht Jodwasserstoffsäure von 1,9 specif. Gew. auf 130° nicht, eben so wenig das Monochlorbenzol. Beim Erhitzen des letzteren auf 235° mit 5 Th. Jodwasserstoffsäure war nach 17 Stunden unter Abscheidung von Jod etwas Benzol entstanden (vgl. Berthelot's Versuche bei Perchlorbenzol).

(1) Wien. Acad. Ber. LVIII (2. Abth.), 210; Ann. chim. phys. [4] IV, 447; Zeitschr. Chem. 1868, 712; J. pr. Chem. CIV, 59. —

(2) Jahresber. f. 1866, 485. — (3) Jahresber. f. 1857, 431.

Lieben nimmt an, daß bei der Bildung der Hydrüre aus den Chloriden durch Jodwasserstoff sich vorübergehend Jodide bildeten, welche weiter in Hydrüre und Jod verwandelt würden.

Oxydation  
organischer  
Verbindun-  
gen.

Berthelot (1) veröffentlicht in ausführlichen Abhandlungen Seine Beobachtungen über die Oxydation organischer Substanzen durch übermangans. Kali, und beschreibt dabei die von Ihm zur Trennung der Oxydationsproducte angewendeten Methoden. Die Resultate haben wir schon früher (2) mitgetheilt.

G. Langbein (3) hat Versuche über die Oxydation mehrerer organischer Stoffe mittelst übermangans. Kali's in saurer Lösung veröffentlicht. Er fand, daß Rohrzucker und Milchzucker vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrennen, und daß bis zur bleibenden Rothfärbung für dieselbe Lösung dieser Körper stets gleiche Mengen einer Chamäleonlösung erfordert werden, im Falle sehr verdünnte Lösungen angewendet werden und die viel überschüssige Schwefelsäure enthaltende Lösung erwärmt wird, aber nicht bis zum Sieden. Er findet, daß 1 Grm. Rohrzucker 545 CC. einer Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rothfärbung verbrauchen, 1 Grm. bei 100° getrockneter Milchzucker aber 566,6 CC. derselben Lösung. Seine Annahme, „daß gleiche Mengen beider Zuckerarten gleiche Mengen Chamäleon reduciren“, ist übrigens unrichtig, wohl aber stehen obige Zahlen nahezu in dem Verhältniß ihrer Mischungsgewichte  $C_{12}H_{22}O_{11}$  und  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

Er fand ferner, daß gleiche Gewichtstheile Stärkemehl und Gummi annähernd gleiche Mengen derselben Chamäleonlösung verbrauchten. Ammoniaksalze, sowie Harnstoff entfärben Chamäleonlösung unter diesen Umständen nicht. *Benzoësäure* wurde nur sehr unvollständig oxydirt (die hier-

(1) Ann. chim. phys. [4] XV, 343 bis 413. — (2) Jahresber. f. 1867, 334. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. VII, 578.

bei angegebenen Zahlen sind indessen sämmtlich unrichtig berechnet), *Bernsteinsäure* gar nicht (1).

Oxydation  
organischer  
Verbindun-  
gen.

J. A. Wanklyn und A. Gamgee (2) haben gefunden, daß beim Erhitzen von Harnstoff mit einer Lösung von Kalihydrat und übermangans. Kali in zugeschmolzenen Röhren auf 160 bis 200° kein oder nur spurweise Ammoniak gebildet, daß dagegen ein Theil des Stickstoffs im freien Zustand abgeschieden wird. Die Kalilösung enthielt hierbei etwa 50 pC. Kalihydrat. Bei anhaltendem Kochen von Harnstoff mit einer verdünnten Lösung von Kalihydrat in offenen Gefäßen unter Zusatz von übermangans. Kali enthielt das Destillat 22 pC. des Stickstoffgehalts in Gestalt von Ammoniak.

Ammoniaksalze, mit etwa der 40fachen Menge von übermangans. Kali und einer 50procentigen Lösung von Kalihydrat in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt, gaben kein Stickstoffgas und der Rückstand enthielt nur Spuren von Ammoniak. In ähnlicher Weise verhielt sich Acetamid unter denselben Bedingungen. Der Stickstoff muß also hierbei in salpetrige Säure oder Salpetersäure verwandelt worden sein, wie dies Schönbein, Cloëz und Guignet (3), sowie Wöhler (4) schon längst gefunden haben.

J. A. Wanklyn und E. T. Chapman (5) haben die von vielen Stickstoffverbindungen bei Behandlung mit übermangans. Kali und starker Kalilauge ausgegebenen Mengen von Ammoniak zu bestimmen gesucht. Wanklyn hatte schon früher (6) gefunden, daß die eiweißartigen Körper bei dieser Behandlung einen bestimmten Theil ihres Stickstoffgehaltes als Ammoniak entwickeln, während nach

(1) Vgl. Péan de St.-Gilles, Jahresber. f. 1858, 584 und Berthelot, Jahresber. f. 1867, 334. — (2) Chem. Soc. Journ. [2] VI, 25; Zeitschr. Chem. 1868, 252; Chem. Centr. 1868, 308. — (3) Jahresber. f. 1858, 171. — (4) Jahresber. f. 1865, 150. — (5) Chem. Soc. Journ. [2] VI, 161; Zeitschr. Chem. 1868, 535. — (6) Jahresber. f. 1867, 828.

Oxydation  
organischer  
Verbindun-  
gen.

dem obigen Versuche von Wanklyn und Gamgee (vgl. S. 295) der Harnstoff unter ähnlichen Umständen nur wenig, in höherer Temperatur aber kein Ammoniak liefert. Das bei der Reaction auftretende Ammoniak wurde nach dem Verfahren von Chapman (1) durch Titriren mit dem Nef'sler'schen Reagens bestimmt, und da hierdurch nur sehr kleine Mengen (in der Regel Bruchtheile eines Milligramms) von Ammoniak bestimmbar sind, so wurden auch nur sehr geringe Mengen der organischen Substanzen (höchstens 20 Milligrm.) zum Versuch verwendet. Von 500 CC. Wasser und 50 CC. Kalilauge (darin 10 Grm. Kalihydrat) wurden etwa 100 CC. abdestillirt, der Rückstand mit etwa 0,1 bis 0,5 Grm. übermangans. Kali versetzt und einige Stücke einer frisch geglühten irdenen Pfeife (zur Verhütung des Stossens) hinzugefügt, hierauf die Lösung der abgewogenen Substanz in die Retorte gebracht und so lange gekocht, bis kein Ammoniak, oder nur Spuren noch übergingen. Aus Asparagin, Piperin, Piperidin, Amylamin, Diamylamin, Hippursäure, Narcotin und Diphenyltartramid erhielten sie dabei nahezu den ganzen Stickstoffgehalt in Gestalt von Ammoniak. Die folgenden Körper gaben dagegen nur nahezu die Hälfte ihres Stickstoffgehaltes als Ammoniak aus: Morphin, Codein, Papaverin, Strychnin, Jodmethylstrychnin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Nicotin, Tolidin und Rosanilin. Dagegen gab Kreatin etwa  $\frac{1}{3}$  seines Stickstoffgehaltes als Ammoniak aus, Caffein etwa  $\frac{1}{4}$ , Harnsäure nur einen kleinen Theil (etwa  $\frac{1}{5}$ ), Leim gab 12,7 pC., Albumin etwa 10 pC. seines Gewichts an Ammoniak. Pikrinsäure gab gar kein Ammoniak.

Wanklyn und Chapman überzeugten sich durch Versuche, daß alle Ihnen zugänglichen flüchtigen Basen mit Nef'sler's Reagens entweder keine oder weisse Trü-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 841.

bungen gaben. Da das Ammoniak beim Erhitzen in stark alkalischer Lösung mit übermangans. Kali selbst großentheils oxydirt wird, so ist es leicht verständlich (1), daß die oben erwähnten organischen Basen nicht allen Stickstoff als Ammoniak geliefert haben. Schwieriger erscheint die Erklärung der Angabe, daß andere Amidverbindungen sämtlichen Stickstoff in der Form von Ammoniak beim Erhitzen mit stark alkalischem übermangans. Kali entwickelten.

L. Troost und P. Hautefeuille (2) haben sorgfältige Versuche über die Bildung und Zersetzung des Paracyans mitgeteilt. — Die Menge des beim Erhitzen von Cyanquecksilber sich bildenden Paracyans ist sowohl von der Temperatur, in der die Zersetzung des Cyanids vor sich geht, als auch vom Druck des entstehenden Cyangases abhängig. Die Versuche, in zugeschmolzenen Röhren vorgenommen, die überall ganz gleich erhitzt waren, lieferten folgende Resultate :

Cyan und  
Paracyan

Temperatur	Druck, den die Gesamtmenge des Cyans ausüben würde	Druck des unveränderten Cyangases	Gebildetes Paracyan
350°	21 Atmosph.	14 Atmosph.	84 pC.
Quecksilberdampf	32 "	20,5 "	87 "
	57 "	34 "	40 "
	— "	1 "	12 "
440° Schwefeldampf	35 "	12 "	15 "
	45 "	36 "	20 "
	62 "	48 "	23 "
	108 "	65 "	40 "
circa 600° Luftbad	82 "	63 "	22 "

(1) Vgl. auch Cloëz und Guignet, Jahresber. f. 1858, 172. —

(2) Compt. rend. LXVI, 785 u. 795; Instit. 1868, 121 u. 180; Zeitschr. Chem. 1868, 420; Chem. Centr. 1868, 568.



Cyan und  
Paracyan.

Bei 350° wurde das Cyanquecksilber in 72 Stunden zersetzt, bei 440° in 26 Stunden; die Zersetzung bei 600° geht in wenig Minuten vor sich. Das entwickelte gasförmige Cyan wird durch Kalilauge vollständig absorbiert. Die Ausbeute an Paracyan ist also am reichlichsten bei niedriger Temperatur und unter hohem Druck. — Das Cyan Silber zersetzt sich bei 350° nicht, wohl aber bei einer wenig höheren Temperatur. Auf 440° gehalten zersetzt es sich vollständig, ohne zu schmelzen oder zu erglühen. Das Cyan, welches hierbei in Paracyan übergeführt wird, beträgt im Vacuum 17 pC., unter gewöhnlichem Druck 20 pC. und steigt in zugeschmolzenen Röhren bei ungefähr 60 Atmosphären Druck auf 64 pC. von der ganzen Menge des Cyans. Unter gewöhnlichem Druck auf 600° erhitzt zersetzt sich das Cyansilber ohne zu schmelzen oder zu erglühen, wenn die Temperaturerhöhung nicht zu ungestüm ist. In beiden Fällen erhält man nur 41 pC. Paracyan. In geschlossenen Gefäßen erhält man ungefähr 76 pC. Die Erscheinung des Schmelzens und Erglühens tritt stets ein bei ungestüme Ueberführung des Cyans in Paracyan. Eine bestimmte Verbindung des Silbers mit Paracyan existiert nicht; letzteres ist bloß im Silber zerstreut und kann mit Quecksilber isoliert werden. Das entstehende Cyangas ist nicht, wie Thaulow zu finden glaubte, verschieden, sondern mit dem gewöhnlichen völlig identisch.

Zur Darstellung des Paracyans erhitzt man am besten Cyanquecksilber in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden auf 440°, und läßt zur Reinigung von Quecksilber bei 440° Cyangas über das so erhaltene Paracyan streichen.

Setzt man reines Paracyan der Einwirkung höherer Temperaturen aus, so verwandelt es sich wieder in Cyan und diese Zersetzung ist partiell für eine gegebene Temperatur und zunehmend mit der Temperaturerhöhung. Das Paracyan, das der Einwirkung der Hitze ausgesetzt wird, ist in Röhren von böhmischem Glas enthalten, die mittelst Kupfercapillaren und eines Dreiweghahns mit einem Mano-

meter und einer Geißler'schen Luftpumpe in Verbindung stehen. Diese Einrichtung erlaubt den Druck des Cyans zu bestimmen und Proben des Gases zur Prüfung seiner Reinheit zu nehmen. Bei 860° verwandelt sich das Paracyan vollständig in Cyan, welches rasch den nöthigen Druck zur Verflüssigung eines Theils erreicht. Bei 440° entweicht nur etwas mechanisch zurückgehaltenes Cyangas, welcher Umstand ebenso, wie die bei 550° beginnende Zersetzung in Stickstoff und Kohlenstoff, bei Berechnung der Resultate zu berücksichtigen ist. Das Erhitzen geschah in einem aus drei concentrischen thönernen Röhren gebildeten Luftbad. Bei Einhaltung dieser Bedingungen beobachtete man, daß der Druck, welcher das Maß der Transformationstension ist, mit der Temperatur wächst und für eine gegebene Temperatur constant ist. Folgende Resultate wurden erhalten :

Cyan and Paracyan.

Temperatur	Transformations- tension
503°	54 <sup>mm</sup>
506	56
559	123
576	129
587	157
599	375
601	318
629	868
641	1810

Man sieht also, daß innerhalb gewisser Temperaturgrenzen das Paracyan sich in Cyan verwandelt, und daß diese Verwandlung aufhört, wenn der Druck des Cyans auf das Paracyan eine für jede Temperatur bestimmte GröÙe erreicht. Diese Unveränderlichkeit des Druckes für eine bestimmte Temperatur beweist zwar schon an und für sich das Stattfinden einer Umwandlung des Cyans in Paracyan; Troost und Hautefeuille überzeugten sich aber auch durch directe Versuche, indem sie reines flüssiges Cyan in zugeschmolzenen Röhren erhitzen, daß dasselbe

Cyan und  
Paracyan.

sich theilweise, immer aber sehr langsam, in Paracyan umwandelt. Die günstigste Temperatur hierfür ist  $500^{\circ}$ , doch geht sie auch schon bei  $350$  und  $440^{\circ}$  vor sich, wenn auch außerordentlich langsam.

R. Schmitt und L. Glutz (1) beobachteten die Umwandlung von Cyan in Oxamid (2) beim Zusammenbringen von Cyangas mit wässriger concentrirter Salzsäure. Nach 12 stündigem Stehen der mit Cyangas gesättigten Lösung hat das Oxamid sich in Krystallen abgeschieden; die Flüssigkeit liefert beim Verdampfen nur wenig oxals. Ammoniak. Concentrirte wässrige Jodwasserstoffsäure färbt sich beim Einleiten von Cyangas alsbald unter Freiwerden von Jod braun, später beginnt die Abscheidung von durch Jod gefärbtem Oxamid. Beim Eindampfen bleibt ein nicht unbeträchtlicher Rückstand von Jodammonium. In verdünnten Lösungen findet keine Einwirkung statt.

Blausäure.

Berthelot (3) hat gefunden, daß ein Gemenge von Acetylen und Stickstoff unter dem Einfluß des electrischen Funkens (eines Runkorff'schen Apparats) sich zu Cyanwasserstoff vereinigt,  $C_2H_2 + N_2 = 2CNH$ . Es scheidet sich hierbei in Folge einer gleichzeitig stattfindenden Zersetzung von Acetylen Kohle ab, was man jedoch durch Zufügen von Wasserstoffgas vermeiden kann. Aus einem Gemenge von 10 CC. Acetylen, 14,5 CC. Stickstoff und 75,5 CC. Wasserstoff erhielt Berthelot nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden 8 CC. Blausäure. Nach Wegnahme letzterer durch etwas Kalihydrat fand durch fortgesetzte electrische Funken von Neuem Bildung von Blausäure statt. Ein Gemenge von Blausäure und Wasserstoffgas wird dagegen durch den electrischen Funken theilweise in Acetylen ver-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 66; Zeitschr. Chem. 1868, 480; Bull. soc. chim. [2] X, 405; Chem. Centr. 1868, 572. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 278. — (3) Compt. rend. LXVII, 1141; Ann. Chem. Pharm. CL, 60; Zeitschr. Chem. 1869, 124.

wandelt, und es erklärt sich hiernach, weshalb das Acetylen mit Stickstoffgas und Wasserstoff gemengt nur dann größtentheils in Cyanwasserstoff verwandelt werden kann, wenn man etwas Kalilauge hinzubringt, welche die Blausäure in dem Maße, wie sie entsteht, absorbirt. Blausäure.

Da die anderen gasförmigen Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluß des electrischen Funkens Acetylen liefern, so müssen auch sie, nach ihrer Vermischung mit Stickstoffgas, Blausäure geben. Berthelot giebt an, daß ein Gemenge von ölbildendem Gas oder Hexylwasserstoff mit Stickstoffgas schon nach dem Durchschlagen von Funken während 3 Minuten an Kalilauge so viel Cyanwasserstoff abgebe, daß dieser durch Bildung von Berlinerblau nachgewiesen werden könne. Berthelot empfiehlt dieses Verfahren als Reaction auf Stickstoffgas.

Der gelblich-weiße Niederschlag, der beim Vermischen einer Lösung von schwefels. Cadmiumoxyd mit gelbem Blutlaugensalz entsteht, ist nach der Analyse von C. Hermann (1) Ferrocyan- Ferrocyan-  
metalle.cadmiumkalium von der Formel  $\left. \begin{matrix} \text{FeCy}_6 \\ \text{CdK}_2 \end{matrix} \right\} + \text{H}_2\text{O}$ .

F. Reindel (2) zeigt, daß das sogenannte Hatchettsbraun nicht  $\text{Cu}_4\text{Cfy}$ , sondern  $\left. \begin{matrix} \text{Cu}_3 \\ \text{K} \end{matrix} \right\} \text{Cfy}$  ist, auch wenn es mit einem Ueberschuß von Kupferlösung gefällt worden ist. An der Luft getrocknet hat es die Formel:  $\left. \begin{matrix} \text{Cu}_3 \\ \text{K} \end{matrix} \right\} \text{Cfy} + 12\text{H}_2\text{O}$ . Beim Trocknen muß eine über  $110^\circ$  gehende Temperatur unbedingt vermieden werden, weil bei  $130^\circ$  bis  $140^\circ$  theilweise Zersetzung eintritt. — Das Trinatriumkaliumferrocyantr kann erhalten werden: 1) durch Behandlung von  $\left. \begin{matrix} \text{K} \\ \text{Fe}_2 \end{matrix} \right\} \text{Cfy}$  mit Natron; 2) von Hatchetta-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 285; Chem. Centr. 1868, 720; J. pr. Chem. CIV, 502; Bull. soc. chim. [2] X, 242. — (2) J. pr. Chem. CIII, 166; Zeitschr. Chem. 1868, 601.

Ferrocyan-  
metalle.

braun mit Natron und Schwefelnatrium; 3) von Trizinkkaliumferrocyanür mit Natron; 4) von  $\text{Na}_3\text{Cfy}$  mit Kali und Milchzucker oder Weingeist. Das Trinatriumkaliumferrocyanür ist glasglänzend, von hellgelber Farbe, schmeckt salzig-bitter, krystallisirt sehr schön und leicht, löst sich bei  $10^\circ$  in 4,4 Th., bei  $100^\circ$  in viel weniger Wasser. Im geheizten Zimmer verliert es sein Krystallwasser nicht, über Schwefelsäure schon in 48 Stunden. Es hat die Formel  $\frac{\text{K}}{\text{Na}_3}\{\text{Cfy} + 18 \text{HO}$ . Versetzt man eine heisse wässerige Lösung mit Weingeist, so scheidet sich augenblicklich eine ölarartige Schicht ab, die sogleich zu weissen Nadeln und grösseren Säulenformen erstarrt. — Löst man ein Aeq.  $\text{K}_3\text{Cfy}$  und 3  $\text{BaONO}_3$  in möglichst wenig heissem Wasser, so scheidet sich nur salpeters. Baryt ab. —  $\text{K}_3\text{Cfy}$  und  $\text{MgONO}_3$  wirken leicht auf einander ein: es scheidet sich Salpeter ab, und man erhält Krystallkrusten und mikroskopische Körner, wahrscheinlich  $\frac{\text{K}}{\text{Mg}_2}\{\text{Cfy}$ , da stets noch Kalium nachgewiesen werden kann. Diefs kann in allen kaliumhaltenden Ferrocyanverbindungen dadurch nachgewiesen werden, dafs man Weinsäurelösung auf ein Objectglas bringt und in dieselbe ein Körnchen der Verbindung wirft. Es bilden sich sogleich die Weinstinkrystalle. — Die Angabe von Monthiers (1), dafs bei Behandlung von Ferridcyankalium mit Ammoniak Stickgas sich entwickle, wird bestätigt. —  $\text{K}_3\text{Cfy}$  mit Kali behandelt, ergab keine Spur von Gasentwicklung. Nach längerer Zeit bildete sich  $\text{K}_4\text{Cfy}$  unter Abscheidung von Eisenoxyd. — Behandelt man  $\text{Na}_3\text{Cfy}$  mit  $\text{NH}_3$ , so scheidet sich zunächst ein ammoniakfreies Ferrocyanür aus: die Mutterlauge giebt unter dem Mikroskop sehr schöne Quadratoctäeder, wohl von  $(\text{NH}_4)_4\text{Cfy}$ .

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 479.

Ferrocyankalium verhält sich, nach Löw (1), beim Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Monochloressigäther ähnlich wie Cyankalium, insofern unter Abscheidung von Chlorkalium und einer blauen Substanz Cyanessigsäureäther entstand. Die filtrirte Lösung entwickelte nämlich beim Kochen mit Kalihydrat Ammoniak, und gab nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure und Schütteln mit Aether an diesen eine der Malonsäure gleichende Säure ab, deren Bleisalz genau den Gehalt des malons. Blei's zeigte.

Ferrocyan-  
metalle.

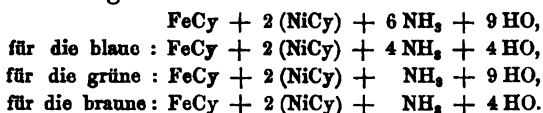
W. F. Gintl (2) veröffentlicht Untersuchungen über die Producte der Einwirkung von Ferrocyankalium auf ammoniakalische Nickel- und Kobaltoxydulsalzlösungen. Versetzt man eine mit Ammoniak übersättigte Lösung eines Nickeloxydulsalzes mit Ferrocyankalium in nicht zu grossem Ueberschuss, so tritt, wie Reynoso (3) angegeben, unter Verwandlung der blauen Farbe in eine röthliche, die Ausscheidung kleiner nadelförmiger Kryställchen von amethystrother Farbe und Seidenglanz ein. Bei Anwendung einer bezüglich ihres Nickelgehaltes ziemlich verdünnten Lösung findet die Abscheidung ziemlich langsam statt, und man erhält ziemlich grosse, intensiver gefärbte Krystalle. Hatte man die Nickeloxydullösung nur mit so viel Ammoniak versetzt, als zur Lösung des Niederschlags ausreicht, so entsteht sofort ein amorpher grünlich-weißer Niederschlag, der aber auf Zusatz von Ammoniak sich ziemlich rasch in die erste Verbindung verwandelt. Umgekehrt entsteht der zweite Körper ziemlich leicht, wenn man eine die amethystrothen Kryställchen enthaltende Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, oder diese selbst mit Wasserüberschuss behandelt. Unter Umständen bilden sich beide

(1) Sill. Am. J. [2] XLV, 383; J. pr. Chem. CV, 192; Chem. Centr. 1868, 640; Bull. soc. chim. [2] X, 418. — (2) Wien. Acad. Ber. LVII (zweite Abth.), 384; J. pr. Chem. CIV, 85; Zeitschr. Chem. 1868, 525; Bull. soc. chim. [2] X, 373. — (3) Jahresber. f. 1850, 358.

Ferrocyan-  
metalle.

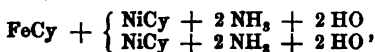
Körper gleichzeitig. Durch Säuren werden diese Körper rasch verändert und gehen bei genügendem Säurezusatz im Allgemeinen in blafs apfelgrünes gewässertes Einfach-Cyaneisen-Nickel über, welches umgekehrt durch Ammoniak in die amethystrothe Verbindung verwandelt werden kann. Zur Darstellung der violetten Verbindung wurde eine gesättigte Lösung von schwefels. Nickeloxydul mit dem 10 fachen Volumen Ammoniakflüssigkeit (0,910 specif. Gew.) versetzt und die lasurblaue Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Hierzu wurde  $\frac{1}{10}$  Volum einer kalt gesättigten Ferrocyankaliumlösung gesetzt und das Ganze wohlbedeckt stehen gelassen. Nach 24 Stunden hatten sich hieraus zolllange, spiefsige, dunkelamethystrothe Krystalle ausgeschieden, die mit Aetzammoniak gewaschen, abgepresst und rasch gepulvert wurden. Beim Liegen an der Luft entweicht Ammoniak und es entsteht eine beständige lichtgrüne Verbindung. Erwärmen beschleunigt die Zersetzung, und es resultirt beim Trocknen (100°) ein dunkelbraunes Pulver, das bei höherer Temperatur sich unter Bildung von Cyanammonium und Wasser völlig zersetzt und unter Erglühen ein Pulver von Eisen, Nickel und Kohlenstoff hinterläßt. Setzt man die ursprüngliche Verbindung in zusammengeballten Stücken rasch und nicht zu lange Zeit einer Temperatur von 100° aus, so verwandelt sich die Masse nur äufserlich in die grüne resp. braune Verbindung, im Inneren findet sich ein ziemlich beständiger blauer Körper, der sich an der Luft nur langsam verändert, beim Erwärmen jedoch sofort unter Ammoniakverlust in den braunen Körper verwandelt. Die blaue Verbindung entsteht auch beim Erhitzen der violetten Verbindung in einem Strome trockenen Ammoniakgases auf 60°. Beim Stehen über Schwefelsäure erleidet die violette Verbindung ähnliche Veränderungen, ohne jedoch in die blaue überzugehen. Die braune Substanz ist sehr hygroscopisch und färbt sich durch Wasseraufnahme rasch grün. Wasser und verdünnte Säuren verändern

wie die violette Verbindung, so auch die Zersetzungsproducte rasch : mit Wasser bildet sich die grüne Verbindung, mit verdünnten Säuren gewässertes Einfach-Cyaneisen-Nickel. In ammoniakhaltigem Wasser, das bei genügendem Ammoniakgehalt sämtliche Verbindungen wieder in die erste verwandelt, ist diese merklich löslich, doch nimmt die Löslichkeit mit zunehmendem Ammoniakgehalt ab. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Verbindung durch Wasserentziehung rasch braun und zersetzt sie schließlich gänzlich unter Entwicklung von schwefliger Säure. Eben so wirkt doppelt-schwefels. Kali. Alkalien entwickeln Ammoniak, während, unter Hinterlassung von Nickeloxydhydrat, die Alkaliferrocyanverbindung in Lösung geht. In Cyankalium ist die Verbindung leicht zu einer gesättigt gelben Flüssigkeit löslich. Die Analysen ergaben für die violette Verbindung die Formel :



(Den Berechnungen ist das Aequivalentgewicht 29,00 für Ni nach Sommaruga (1) zu Grunde gelegt.)

Die violette Verbindung ist Ferrocyan-Diammonium-Nickelammon, oder :  $\text{FeCy} + \left\{ \begin{array}{l} \text{NiCy} + 3 \text{NH}_3 \\ \text{NiCy} + 3 \text{NH}_3 \end{array} \right. + 9 \text{HO}$ ,  
die blaue Ferrocyan-Ammonium-Nickelammon, oder :



die grüne Ferrocyan-Nickelammonium-Nickel. — Ganz analoge Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von Ferrocyankaliumlösungen auf ammoniakalische Kobaltoxydsalzlösungen, die auch ähnliches Verhalten zeigen. Die ursprüngliche Verbindung ist rosenroth, die ammoniakärmere grün und zuletzt braun. Sie unterscheiden

(1) Jahresber. f. 1866, 243.



sich von den Nickelverbindungen jedoch dadurch, daß sie durch Einwirkung von Ferridcyankalium bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak sich rasch zu einer intensiv gelbrothen Flüssigkeit auflösen, welches Verhalten durch die Eigenschaft des Kobalts, in Gegenwart von Ammoniak durch oxydirende Substanzen leicht in Oxyd überzugehen, erklärt wird.

Mangano-  
und Manganid-  
metalle.

A. Descamps (1) hat die den Ferro- und Ferridcyanmetallen analogen Mangano- und Manganid-Verbindungen untersucht, welche kurz vor ihm Eaton und Fittig (2) beschrieben hatten. Als beste Darstellungsmethode der Kaliumverbindung empfiehlt Er, den durch Eintropfen eines Manganoxydulsalzes in concentrirte Cyankaliumlösung erhaltenen Niederschlag nach dem Auswaschen in warmer concentrirter Cyankaliumlösung aufzulösen, worauf beim Erkalten das dunkelviolettfarbige Kaliummanganocyanür sich krystallinisch abscheidet. Auch durch Auflösen von Manganoxydulhydrat oder kohlenst. Manganoxydul in concentrirter Cyankaliumlösung läßt es sich darstellen. Durch Einleiten von Chlor in die Lösung dieses Salzes erhielt Er hauptsächlich *Manganidcyankalium*, welches jedoch nicht näher beschrieben wird. Es giebt mit Zinklösung versetzt einen rosenrothen Niederschlag, während die Manganoverbindung einen violetten Niederschlag damit giebt.

Kobalto- und Kobaltid-  
metalle.

A. Descamps (3) zeigt, daß auch für das Kobalt zwei wohl unterschiedene Reihen von Doppelcyanuren bestehen, die Kobalto- und Kobaltidcyanüre. — Bei der Auflösung von Cyankobalt in Cyankalium bildet sich bekanntlich durch Oxydation Kobaltidcyankalium; das sich hierbei zuerst bildende Kobaltocyankalium war bisher gänzlich

(1) Compt. rend. LXVI, 628; Bull. soc. chim. [2] IX, 443. —

(2) Jahresber. f. 1867, 372. — (3) Compt. rend. LXVII, 330; Zeitschr. Chem. 1868, 592.

übersehen worden. Gießt man concentrirte Cyankaliumlösung in ein Cyankobalt enthaltendes Gefäß, so daß von letzterem ein Ueberschuß vorhanden ist, und unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung, so erhält man eine grünliche Auflösung von Cyankobalt in Cyankalium. Ueberläßt man diese Flüssigkeit sich selbst, so wird sie bald an der Oberfläche durch Bildung von Kobaltocyankalium roth gefärbt und setzt ein grünes Pulver (Kobaltocyankobaltkalium) ab. Setzt man dagegen gleich einen kleinen Ueberschuß von Cyankalium zu, so erhält man bald eine tiefrothe Lösung von Kobaltocyankalium. Versäumt man jedoch hierbei abzukühlen, so verwandelt sich das Kobaltocyankalium unter Wasserstoffentwicklung sofort in Kobaltidcyankalium. Beim raschen Verdunsten im Vacuum erhält man zwar einzelne rothe Nadeln von Kobaltocyankalium, der größte Theil jedoch zersetzt sich. Um das Salz vor rascher Zersetzung zu bewahren, fällt man es aus der wässrigen Lösung mit Alkohol und wäscht es damit. Löst man es dann in wenig Wasser, so erhält man eine beständige und krystallisirbare Lösung. Das Kobaltocyankalium ist roth, sehr zerfließlich, unlöslich in Alkohol und Aether; veränderlich an der Luft, hält es sich ziemlich gut unter Alkohol. Beim Kochen seiner Lösung bildet sich Kobaltidcyankalium und Kobaltsesquioxvd: eine Spur Kali begünstigt sehr die Oxydation und Cyankalium bewirkt sie fast augenblicklich in verdünnten Lösungen. Das Kobaltocyannatrium und Kobaltocyanbaryum besitzen dieselbe Farbe. Mit Metallsalzlösungen giebt Kobaltocyankalium folgende Reactionen:

- Mit schwefels. Zink: röthlicher Niederschlag.
- „ schwefels. Mangan: fleischfarbener Niederschlag.
- „ Bleiacetat: gelber Niederschlag.
- „ Quecksilberoxydsalz: orangefarbiger Niederschlag.
- „ Cadmiumsulfat: rosenrother Niederschlag.

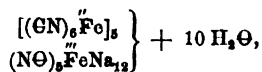
Versetzt man eine concentrirte Auflösung von Kobaltnitrat mit einer alkalischen concentrirten Cyankobaltlösung, so

<sup>Kobaltocyan-</sup>  
<sup>metalle.</sup> erhält man einen grünen Niederschlag von Kobaltocyan-  
kobaltkalium,  $\text{CoCy}_3 \cdot \text{KCo}$ . Diese Verbindung erhält man  
auch durch Uebergießen von Cyankobalt mit Kalilösung.  
Unlöslich in Wasser, beständig in trockenem Zustand, ist es  
in Cyankalium sehr löslich und liefert wieder Kobaltocyan-  
kalium. — Farblose Kobaltidcyankaliumlösung liefert, mit  
Natriumamalgam behandelt, rasch eine rothe Kobaltocyan-  
kaliumlösung. Ebenso liefert Manganidcyankalium Mangan-  
cyankalium; zugleich bildet sich etwas grünes Mangan-  
cyanmangankalium. Endlich wird eine Lösung von Chro-  
midcyankalium sofort durch Bildung von Chromocyankalium  
roth gefärbt. Die Lösung dieses Salzes wird durch Ver-  
dünnen mit Wasser zersetzt: sie wird durch die Wärme  
zersetzt. Sie giebt mit den Metallsalzlösungen verschie-  
dene Reactionen:

- Mit Zinksalzen: einen rothbraunen Niederschlag.  
 „ Chromsalzen: einen grünen Niederschlag.  
 „ Kobaltsalzen: einen rothen Niederschlag.  
 „ Mangansalzen: einen grünen Niederschlag.

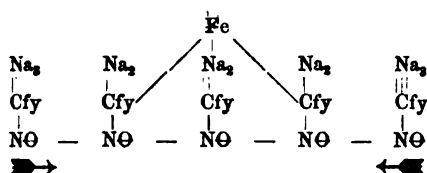
<sup>Nitroprussid-</sup>  
<sup>metalle.</sup>

W. Weith (1) thut dar, daß im Nitroprussidnatrium  
das durch Natronhydrat abscheidbare Eisen schon vorher  
im Oxydzustande vorhanden ist, und daß sich dieses ab-  
scheidbare Eisen zum Eisen des sich bildenden Ferrocyan-  
natriums wie 1:5 verhält. Gestützt hierauf giebt Er dem  
Nitroprussidnatrium die Formel:



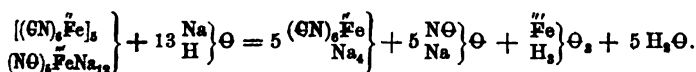
wo also das Nitroprussidnatrium als fünffaches Ferro-  
cyannatrium erscheint, in dem 5Na durch 5NΘ und  
3Na durch  $\text{Fe}$  vertreten sind. Die Constitution ist also,  
wenn man das Nitroxyl (NΘ) trivalent annimmt:

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 312; Zeitschr. Chem. 1868, 104.

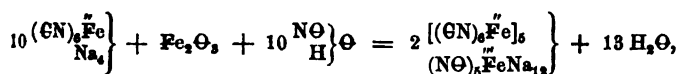


Nitroprussidmetalle.

Die Zersetzung mit Natronhydrat erfolgt nach der Gleichung :



Umgekehrt stellte Weith das Nitroprussidnatrium synthetisch dar nach der Gleichung :



durch Versetzen einer Lösung von Kaliumnitrit und Ferrocyankalium mit stark verdünnter Schwefelsäure und Eisenchlorid. Nach dreitägigem Stehen wurde die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat neutralisirt und mit Kupfersulfat gefällt. Das Nitroprussidkupfer erwies sich als völlig rein; es bildete sich nahezu die theoretische Menge.

Weith untersuchte auch wiederholt die Einwirkung des Natriumamalgams. Gasentwicklung findet hierbei nicht statt (1). Die den Krystallen (2) gegebene Formel  $\text{C}_4\text{N}_5\text{H}_3\text{Fe}_2\text{Na}_4 + 10\text{H}_2\Theta$  bestätigte sich nicht. Die farblosen Krystalle sind ein Zersetzungsproduct der ursprünglichen Verbindung. Der durch Alkohol erhaltene Niederschlag ist äußerst leicht veränderlich. Schon nach wenigen Stunden zersetzt sich seine wässrige Lösung in der Kälte. Es entweicht Ammoniak, die Flüssigkeit trübt sich unter Abscheidung von Eisenoxyd und zuletzt ist die ganze Flüssigkeit in eine Lösung von Ferrocyanatrium übergegangen. Die oben erwähnten Krystalle waren Ferrocyan-

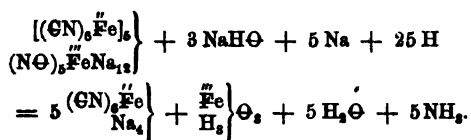
(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 288. — (2) Jahresber. f. 1865, 292.

Nitroprussid-  
metalle.

natrium (1) mit nur geringer Beimengung des ursprünglichen Productes. Es gelang nicht, aus dem ersten Einwirkungsproduct reine Verbindungen zu erhalten. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitroprussidnatrium in alkoholischer Lösung bildete sich ein beträchtlicher Niederschlag, der aus dem Einwirkungsproduct und einer Verbindung von Nitroprussidnatrium und Natronhydrat (2) bestand, die in Alkohol unlöslich ist. Ausscheidung von Eisenoxyd hatte nicht stattgefunden. Der Niederschlag wurde mit wenig Wasser aufgenommen, mit Essigsäure neutralisirt und durch Alkohol gefällt; Natriumacetat und Nitroprussidnatrium gingen in Lösung, während das Reductionsproduct sich in Form öligler Tropfen abschied, die nicht krystallisirten. Durch Zusammenbringen der Lösung derselben mit Kupfersulfat wurde ein dunkelpurpurfarbiger Niederschlag erhalten. Die Baryumverbindung, mit Chlorbaryum ausgefällt, ist ein hellgelber krystallinischer Niederschlag, der schon beim Auswaschen dunkelmoosgrüne Farbe annimmt. Bei der Einwirkung in wässriger Lösung wird wahrscheinlich das Nitroxyl in die Gruppe  $\text{NH}_2$  verwandelt, bei der in alkoholischer Lösung findet Entziehung von Nitroxyl und Substitution durch Natrium statt. Die bei ersterer entstehenden Producte zeigen beinahe dasselbe Verhältniß von Cyan

- (1) Das so erhaltene Ferrocyanatnatrium unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Salze  $\left\{ \begin{smallmatrix} (\text{GN})_6\text{Fe} \\ \text{Na}_6 \end{smallmatrix} \right\} + 12 \text{H}_2\text{O}$ . Es stellt lange, vollständig farblose Nadeln dar, die dem klinorhombischen System angehören. Gewöhnlich zeigt sich die Combination der vorherrschenden Längsflächen mit dem Prisma und der hinteren und vorderen Hemipyramide. In den Krystallen bemerkt man Blasen mit Flüssigkeitseinschlufs. Die Wasserbestimmung ergab 86 pC.  $\left\{ \begin{smallmatrix} (\text{GN})_6\text{Fe} \\ \text{Na}_6 \end{smallmatrix} \right\} + 9 \text{H}_2\text{O}$  verlangt 84,76 pC. Man kann dieselbe Verbindung erhalten, wenn man eine wässrige Lösung von Ferrocyanatnatrium zum Sieden erhitzt und dann so lange Alkohol zusetzt, bis eben eine Trübung entsteht. Beim Erkalten krystallisirt dann das farblose Salz in oft mehrere Zoll langen Nadeln aus. —
- (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 297.

zu Metall, wie das Nitroprussidnatrium, und entwickeln mit Alkalien beträchtliche Mengen von Ammoniak; die Producte aus der alkoholischen Lösung enthalten weit mehr Metall und entwickeln nur sehr wenig Ammoniak. Sie liefern beide, wie die Nitroprussidverbindungen, durch Erhitzen mit Natronlauge unter Abscheidung von Eisenoxyd Ferrocyan-natrium. Bringt man die Reductionsproducte mit oxydierenden Substanzen zusammen, so erhält man eine undurchsichtige Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser eine intensive, prachtvoll blaue oder violette Färbung zeigt, fast genau dieselbe Nuance wie beim Zusammentreffen von Schwefelmetallen mit Nitroprussiden. Die Reaction ist äußerst empfindlich. Beim Zusammentreffen mit Ammoniak oder Schwefelammonium verschwindet die Färbung sofort. Am schönsten wird sie durch Chlorkalk, oder durch Kaliumnitrit und Schwefelsäure hervorgerufen. Salpetersäure erzeugt dieselbe nicht sofort, sondern erst beim Zusammentreffen mit Zink und vorausgegangener Bildung von salpetriger Säure. — Bei Einwirkung des Natrium-amalgams in der Hitze tritt sofortige Zersetzung ein :



Bei der Electrolyse des Nitroprussidnatriums (1) trat bei Anwendung von vier Grove'schen Elementen und einer Concentration von 1 Th. Nitroprussidnatrium und 6 Th. Wasser gleich Anfangs an beiden Polen Gasentwicklung auf, und zwar bildete sich am negativen Pole Ammoniak und Cyanammonium, am positiven Stickoxyd. Die letzten Producte waren am positiven Pole Berlinerblau, Ferro- und Ferridcyanwasserstoff, am negativen Nitroprussideisen

(1) Jahresber. f. 1863, 305.

Nitroprussid-  
metalle.

und eine Verbindung, die mit dem Product der Einwirkung von Natriumamalgam auf wässrige Nitroprussidnatriumlösung übereinstimmte. Bei Anwendung einer Lösung von 1 Th. Nitroprussidnatrium in 15 Th. Wasser fand Anfangs am positiven Pol Abscheidung von Berlinerblau statt, während sich gleichzeitig ein Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff entwickelte. Am negativen Pol hatte sich braunes Nitroprussideisen abgeschieden, während keine Spur von Gas gebildet wurde. Nach Entfernung der festen Einwirkungsproducte trat dann am positiven Pol Stickoxyd, Ferro- und Ferridcyanwasserstoff auf, während sich am negativen Pole Ammoniak entwickelte und die oben erwähnte Verbindung bildete.

Brom wirkt auf Nitroprussidnatrium bei Temperaturen bis zu 100° nicht ein. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre dagegen auf 120 bis 140° findet vollständige Zersetzung statt. Es bilden sich Gase, Kohlensäure und Blausäure in ganz beträchtlicher Menge. Als Hauptproduct erhält man stets, selbst bei Bromüberschufs, neben Bromnatrium braunes krystallinisches Nitroprussideisen. — Eine angesäuerte wässrige Lösung von Nitroprussidnatrium färbt Jodkaliumstärkepapier intensiv blau. Indessen wird in der Kälte beim Zusammentreffen von Nitroprussidnatrium mit Jodwasserstoff nur wenig Jod abgeschieden. Beim gelinden Erwärmen findet dagegen vollständige Zersetzung statt. Das Anfangs sich reichlich abscheidende Jod wirkt selbst wieder ein; es entsteht Jodcyan, Cyanwasserstoff und als Hauptproduct Nitroprussideisen. — Wird Nitroprussidnatrium für sich unter Luftabschlufs im bedeckten Tiegel erhitzt, so bleibt unter lebhafter Gasentwicklung eine dunkle Masse zurück, die an Wasser unter Zurücklassen von Eisenoxyd Ferrocyanatrium abgiebt. Die Lösung ist neutral und enthält kein Cyannatrium. — Die Oxydation mit Kaliumpermanganat (1) findet weder in neutra-

(1) Jahresber. f. 1858, 172.

ler, noch in saurer Lösung, noch beim Erhitzen statt, dagegen leicht in alkalischer Lösung, unter Bildung von salpeters. Salzen und Ferridcyanverbindungen.

P. Weselsky (1) theilt vorläufig mit, daß die von ihm früher (2) zur Darstellung von Baryumplatincyantür angegebene Methode, nämlich die gegenseitige Einwirkung von Platinchlorür, kohlen. Baryt und verdünnter Blausäure, auch zur Darstellung der Baryumdoppelcyanide anderer Metalle sich anwenden lasse, indem man das Platinchlorür durch die Nitrate, Carbonate, Cyanide, Acetate, am Besten aber durch lösliche Sulfate der Metalle ersetze. Auf diese Weise habe er Doppelverbindungen von Nickel, Kobalt, Zink, Cadmium, Kupfer, Silber und Palladium dargestellt.

Baryumdoppelcyanmetalle.

Zur Darstellung des Baryumplatincyantürs könne man das Platinchlorür auch durch Platinchlorid ersetzen, wobei die Reaction mit größter Leichtigkeit, entsprechend der Gleichung:  $\text{PtCl}_4 + 3 \text{BaEO}_3 + 4 \text{HCy} = \text{BaPtCy}_4 + 2 \text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{EO}_3 + \Theta$  erfolge.

Emil Hirschberg (3) findet, daß zur Darstellung von Cyanquecksilber man am Besten Berlinerblau mit Quecksilberoxyd und Wasser erhitzt, und zwar erstere zu gleichen Theilen (wie dies Scheele (4) schon angegeben hat).

Cyanquecksilber.

R. Schneider (5) untersuchte das Verhalten des Cyansilbers zu Schwefelchlorür, die er in dem Verhältniß von 4 : 2 Th., mit 12 Th. Schwefelkohlenstoff vermischt, zusammenbrachte. Nach kurzer Zeit findet unter Wärmeentwicklung eine Reaction statt; filtrirt man von dem ungelöst bleibenden Chlorsilber ab, so scheidet das Filtrat beim

Cyansilber und Chlorschwefel.

(1) J. pr. Chem. CIII, 566; Instit. 1868, 296. — (2) Jahresber. f. 1856, 441. — (3) Vierteljahrschr. pr. Pharm. XVII, 435. — (4) Vgl. Gmelin's Handbuch IV, 409. — (5) Berl. Acad. Ber. 1868, 81; J. pr. Chem. CIV, 88; Zeitschr. Chem. 1868, 504; Bull. soc. chim. X, 372.



Cyansilber  
und Chlor-  
schwefel.

Erkalten farblose Krystallblätter ab, die einen stechend riechenden, reizenden Dampf ausstoßen, sehr bald aber, selbst im zugeschmolzenen Glasrohr, hell- bis dunkelgelb sich färben. Die Zusammensetzung wurde schwankend, im Allgemeinen der Formel  $\text{GNS}$  sich nähernd gefunden. Die gelb gewordene Substanz giebt beim Erwärmen auf 25 bis 30° ein heftig riechendes Sublimat von Cyansulfid  $\text{G}_2\text{N}_2\text{S}$ , während der Rückstand ein geruchloses, orangefarbiges, krystallinisches Pulver bildet, das nach dem Auskochen mit Schwefelkohlenstoff nahezu die Zusammensetzung  $\text{G}_2\text{N}_2\text{S}_2$  zeigt.

Cyansäure.

L. Troost und P. Hautefeuille (1) stellten Untersuchungen an über einige Eigenschaften der Cyansäure. Die Dampfdichte der Cyansäure wurde bei 100° gleich 1,51, bei 440° gleich 1,50 gefunden (berechnet 1,488). Die Formel  $\text{Cy}\Theta\text{H}$  entspricht also 2 Vol. Dampf. — Für flüssige Cyansäure wurden folgende Ausdehnungscoefficienten gefunden:

Mittlerer Ausdehnungscoefficient von	— 20° bis — 14°	= 0,0003300
"	" " " 20° " 0°	= 0,0006999
"	" " " 3° " 0°	= 0,0008450.

Der Ausdehnungscoefficient wächst also sehr rasch mit zunehmender Temperatur, wie für sehr flüchtige Flüssigkeiten. Bei 0° ungefähr trübt sich die Flüssigkeit durch Bildung von Cyamelid und das Volum nimmt mit steigender Temperatur ab. Bald ist die Abnahme sehr beträchtlich und es erzeugt sich immer rascher Cyamelid unter heftigen Detonationen, begleitet von Lichterscheinungen. — Das specif. Gew. der flüssigen Cyansäure wurde gefunden 1,1558 bei — 20°. Daraus berechnet sich für 0° das specif. Gew. 1,140.

L. Troost und P. Hautefeuille (2) bestimmten auch die Verhältnisse der Umwandlung der Cyansäure in ihre

(1) Compt. rend. LXVII, 1195; Ann. Chem. Pharm. CL, 185; Zeitschr. Chem. 1869, 149. — (2) Compt. rend. LXVII, 1845; Zeitschr. Chem. 1869, 188.

Isomeren und der umgekehrten Verwandlung. Das Cyamelid und die Cyanursäure verwandeln sich unter 150° nicht in bemerkbarer Weise in Cyansäure. Gegen 440° ist die Umwandlung sehr energisch, vollzieht sich aber unter theilweiser Zersetzung; unter 350° findet keine Zersetzung statt. Der Grad der Umwandlung ergibt sich aus der Spannung der entstehenden Cyansäure, der Transformations-Tension :

Temperatur	Transformations-Tension
160°	56 <sup>mm</sup>
170	68
180	94
195	125
215	157
227	180
251	285
330	740
350	1200

Temperaturerhöhung erhöht die Spannung, aber diese nimmt allmählig, nach Verlauf mehrerer Stunden oder Tage, wieder den früheren Werth an, sobald man zur anfänglichen Temperatur zurückkehrt. Ueber 150° erhält man bei der Rückverwandlung Krystalle von Cyanursäure, durchsichtig und in Wasser löslich; unter 150° das unlösliche und amorphe Cyamelid.

Von dem Dicyandiamid,  $C_2H_4N_4$  (1), lassen sich durch successiven Ersatz von NH durch  $\Theta$  zwei Derivate möglicherweise ableiten, nämlich  $C_2H_2N_3\Theta$  und  $C_2H_2N_2\Theta_2$ . Letzteres hätte die Formel der Dicyansäure von Pöns-<sup>Amido-dicyansäure.</sup>gen (2); ersteres ist jetzt von F. Hallwachs (3) näher untersucht und als Amidodicyansäure (oder Dicyanamidosäure) bezeichnet worden. Zur Darstellung derselben kocht

(1) Jahresber. f. 1862, 356. — (2) Jahresber. f. 1863, 311. —  
 (3) Zeitschr. Chem. 1868, 517; Chem. Centr. 1868, 689; ausführlicher  
 in Seiner Dissertation, Tübingen 1869.

Amido-  
dicyansäure.

man Dicyandiamid mit einer nicht zu verdünnten Lösung von Barythydrat etwa 3 bis 4 Stunden lang, wobei reichliche Ammoniakentwicklung stattfindet, aber zugleich auch in Folge weiterer Zersetzung der Amidodicyansäure eine nicht unbedeutende Abscheidung von kohlen. Baryt erfolgt. Man entfernt hierauf überschüssigen Baryt mit Kohlensäure, kocht und filtrirt; das Filtrat wird mit Salpetersäure schwach angesäuert und durch Zusatz von salpeters. Silber amidodicyans. Silber,  $C_2H_2AgN_3O$ , als weißer käsiger Niederschlag erhalten. Die Entstehung der Amidodicyansäure erklärt sich nach folgender Gleichung :



Gleichzeitig zerfällt aber ein großer Theil des Dicyandiamids in Cyansäure und Cyanamid, welches letztere wieder theilweise in Dicyandiamid übergeht :



Die Cyansäure zerfällt zum Theil weiter in Kohlensäure und Ammoniak, theils wurde sie nach einigem Kochen noch unzersetzt in der Lösung nachgewiesen. Das Cyanamid konnte besonders bei Anwendung heifs gesättigten Barytwassers oder concentrirter Kalilauge nachgewiesen werden. Ein Theil fand sich in das polymere Melamin verwandelt, ein anderer Theil wurde nach Zerstörung der Cyansäure mittelst Salpetersäure durch Silberlösung und Ammoniak in Gestalt der gelben Silberverbindung (1) erhalten, die nahezu die Zusammensetzung  $CNAg_2$  hatte und nach Abscheidung des Silbers durch Schwefelwasserstoff Krystalle von Cyanamid lieferte.

In größerer Menge wurde die Amidodicyansäure durch Vermischen der Lösungen von 1 Th. Cyanamid und 2 Th. cyans. Kali, nach längerem Stehen erhalten. Nach 24 Stunden erwärmt man im Wasserbad, säuert die Lösung mit

Salpetersäure au und fällt mit Silberlösung die Amidodicyansäure aus. Sehr rasch erfolgt die Verbindung des Cyanamids mit cyans. Kali zu amidodicyans. Kali, wenn beide Körper trocken vermengt und gelinde erwärmt werden; doch muß man dabei eine in höherer Temperatur stattfindende heftige Reaction vermeiden.

Die Amidodicyansäure,  $C_2H_2N_3O$ , wird aus dem Silbersalz durch Behandlung mit nicht überschüssiger verdünnter Salzsäure erhalten und scheidet sich bei langsamem Erkalten in langen spiefsförmigen Nadeln oder in rosettenförmig angeordneten kleinen Krystallen ab. Schon bei  $100^\circ$  zersetzt sie sich allmählig. Ihre wässrige Lösung reagirt sauer und treibt aus kohlens. Metalloxyden die Kohlensäure aus. Sie fällt salpeters. Silber weifs. Durch concentrirte Säuren wird sie, namentlich beim Erwärmen, unter Aufbrausen zersetzt. Auch beim Kochen ihrer wässrigen Lösung zersetzt sie sich allmählig unter Abscheidung eines schwerlöslichen Körpers. Beim Erhitzen der trockenen Säure giebt sie zuerst ein weisses Sublimat, schmilzt hierauf und hinterläßt einen mcllonartigen Rückstand. Das *Kalialsalz* der Säure  $C_2H_2KN_3O$ , durch Zersetzung des Silbersalzes durch Chlorkalium dargestellt, ist in Wasser sehr leicht löslich, efflorescirend. Das *Natronsaltz*,  $C_2H_2NaN_3O$ , in gleicher Weise dargestellt, wird in weissen Krystallrinden erhalten. Das Ammoniaksaltz, durch Sättigen der Säure mit Ammoniak erhalten, krystallisirt in farblosen Nadeln. Das *Barytsaltz*,  $C_2H_2N_3BaO + 1\frac{1}{2}H_2O$ , aus dem Silbersaltz mit Chlorbaryum erhalten, trocknet zu einem Syrup ein, der allmählig krystallinisch erstarrt. In heifsem absolutem Weingeist ist es wenig löslich und scheidet sich daraus in kleinen Würfeln aus. Das *Kupfersaltz*,  $C_2H_2CuN_3O + 2H_2O$ , ist besonders charakteristisch für die Säure. Es bildet grofse himmelblaue Krystalle, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, leichter löslich in der Wärme. Die kochende Lösung scheidet basisches Saltz,  $C_2HCu_2N_3O + 2H_2O$ , in Gestalt eines dunkelgrünen Pulvers aus. Dieses

Amido-  
dicyansäure.

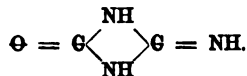
Amido-  
dicyansäure.

löst sich in Mineralsäuren leicht auf, in Essigsäure nur beim Erwärmen. Beim Erkalten scheidet sich wieder das ursprüngliche blaue Salz ab. Beide Kupfersalze werden beim Erwärmen auf 100° schwarz und entwickeln beim Glühen kupferhaltige Dämpfe. Das schon erwähnte Silbersalz,  $C_2H_2AgN_3O$ , ist ein in kaltem und warmem Wasser unlösliches Pulver, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak. Beim Kochen mit mäßig verdünnter Salpetersäure löst es sich unter theilweiser Zersetzung und Aufbrausen; beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Silbersalzes wieder krystallinisch ab. Auch die ammoniakalische Lösung setzt beim Verdunsten kleine glasglänzende Nadeln des Silbersalzes ab. Sättigt man mäßig concentrirtes Ammoniak mit dem amorphen Silbersalz in der Wärme und kühlt hierauf ab, so bilden sich grofse glänzende tafelförmige Krystalle, die Ammoniak enthalten, das sie an der Luft sogleich verlieren, wobei sie weifs und undurchsichtig werden.

Hallwachs giebt der Amidodicyansäure, indem Er von der Formel :



für das Diacyandiamid ausgeht, die Structurformel :



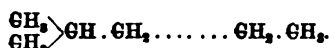
Durch eine abermalige Ersetzung von NH durch  $\Theta$  würde man zu Dicyansäure gelangen. Uebrigens erwähnt Hallwachs, dafs Er bei Wiederholung des Versuchs von Pöns gen, durch Erwärmen von Harnstoff mit Cyanjodid, wesentlich Ammelid erhalten habe, dessen Eigenschaften mit denen des s. g. Cyanharnstoffs nahe übereinstimmen, und Er vermuthet hiernach, dafs die Dicyansäure von Pöns gen nur Cyanursäure gewesen sein dürfte.

Schorlemmer (1) glaubt zwischen dem Siedepunkt der gesättigten Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  und ihrer Structur bestimmte Beziehungen zu finden, ähnlich wie dies Kopp (2) für die aromatischen Kohlenwasserstoffe gethan hat. Er unterscheidet vier Abtheilungen solcher Kohlenwasserstoffe :

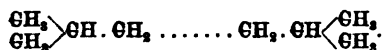
Kohlenwasserstoffe.

1) Solche, welche ihre Kohlenstoffatome in einer einfachen Kette enthalten, z. B.  $CH_3 \cdot CH_2 \dots CH_2 \cdot CH_3$ .

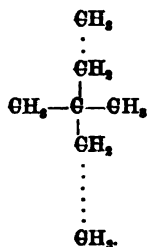
2) Solche, welche 1 At. Kohlenstoff mit 3 anderen Kohlenstoffatomen direct verbunden enthalten (Isopropylform), z. B. :



3) Solche, welche 2 At. Kohlenstoff in der Isopropylform enthalten, z. B. :



4) Solche, welche 1 At. Kohlenstoff (3) mit 4 anderen Kohlenstoffatomen direct verbunden enthalten, z. B. :



Die nach der ersten Art gebildeten Kohlenwasserstoffe, zu welchen Schorlemmer namentlich den Hexylwasserstoff (aus Korksäure, Mannit und Steinöl) und Heptyl-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVI, 387; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 219; Chem. Centr. 1868, 661. — (2) Jahresber. f. 1867, 65. —

(3) Diese Verbindungsweise der Kohlenstoffatome könnte indessen auch mehrmals sich wiederholen.

Kohlenwasserstoffe. wasserstoff (aus Azelsäure) rechnet, siedend bei höherer Temperatur als die isomeren Kohlenwasserstoffe von anderer Structur. Die Differenz ihrer Siedepunkte beträgt für  $\text{C}_6\text{H}_{14}$   $31^\circ$ .

Die Siedepunkte der der zweiten Abtheilung zugehörigen Kohlenwasserstoffe (Amylwasserstoff  $30^\circ$ , Aethylbutyl  $62^\circ$ , Aethylamyl  $91^\circ$  und Octylwasserstoff von Caprylalkohol  $124^\circ$ ) zeigen für je  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  gleichfalls eine Differenz der Siedepunkte von  $31^\circ$ .

Die Kohlenwasserstoffe der dritten Abtheilung (Diisopropyl  $58^\circ$ , Dibutylamyl  $109^\circ$ , Butylamyl  $132^\circ$ , Diamyl  $158^\circ$ ) zeigen für je  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  die Differenz der Siedepunkte von  $25^\circ$ .

Von der vierten Abtheilung ist nur das Carbdimethyldiäthyl (bei  $86^\circ$  siedend) bekannt.

Bekanntlich widerstehen die gesättigten Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  in der Kälte kräftig der Einwirkung der Oxydationsmittel. Schorlemmer hatte früher (1) gefunden, daß der Hexylwasserstoff bei Behandlung mit einer concentrirten Lösung von Chromsäure hauptsächlich Kohlensäure und Essigsäure liefert. Eine Mischung von Braunstein und Schwefelsäure, sowie Uebermangansäure verbrennt ihn vollständig zu Kohlensäure (und Wasser). Schorlemmer hat jetzt (2) die bei der Einwirkung der Salpetersäure entstehenden Producte einer genaueren Untersuchung unterworfen. Rauchende Salpetersäure ist in der Kälte, auch nach sehr langer Berührung, ohne Einwirkung, wirkt aber bei gelindem Erwärmen ziemlich stürmisch ein. Salpetersäure von 1,4 specif. Gew. verhält sich ähnlich, doch ist die Einwirkung weniger lebhaft. Die Behandlung wurde in einem etwa 1 Liter fassenden Glasgefäße vorgenommen, dessen mehrere Fuß langer Hals von

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVI, 38. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XVI, 372; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 244; Zeitschr. Chem. 1868, 542; Chem. Centr. 1868, 660.

kaltem Wasser umgeben war. Die Kohlenwasserstoffe (Hexylwasserstoff und Octylwasserstoff aus Petroleum und Diamyl) wurden mit der Salpetersäure so lange gekocht, als noch rothe Dämpfe entwichen, hierauf in einer Retorte das unzersetzte Oel und die Salpetersäure abdestillirt und der Rückstand noch im Wasserbade zur völligen Entfernung der Salpetersäure erhitzt. Aus dem Rückstand schieden sich beim Erkalten farblose Krystalle aus, die in einer syrupdicken Flüssigkeit vertheilt waren. Durch Zusatz von Wasser wurden die Krystalle gelöst, während ein gelbes Oel sich abschied. Die durch Verdunsten wieder erhaltenen Krystalle wurden durch Behandlung mit kaltem Aether von anhängendem Oel befreit und gaben sich als Bernsteinsäure zu erkennen. Ihr Schmelzpunkt war  $180^{\circ}$ ; sie zeigten die charakteristischen Reactionen der Bernsteinsäure. Die daraus dargestellten Kalk- und Silbersalze ergaben annähernd den Metallgehalt der bernsteins. Salze, doch zeigte sich namentlich bei der Säure aus Hexylwasserstoff eine Abweichung, welche die Beimengung anderer Säuren wahrscheinlich macht.

Das oben erwähnte gelbe Oel ist stickstoffhaltig, nicht unzersetzt flüchtig und wird durch Kalilauge in ein rothes Harz verwandelt. In rauchender Salpetersäure ist es löslich und wird durch Kochen damit in eine weisse feste Substanz verwandelt, die aus Weingeist in grossen platten Nadeln krystallisirt. Ihre geringe Menge verhinderte die genauere Untersuchung derselben.

Unter den flüchtigen Producten fand Schorlemmer eine kleine Menge fetter Säuren, die bei dem Diamyl aus Valeriansäure, Oenanthylsäure und Capronsäure zu bestehen schienen, sowie Nitrile der fetten Säuren, deren Siedepunkt bei etwa  $230$  bis  $235^{\circ}$  lag. Sie entwickelten beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung Ammoniak.

Bei der Oxydation von Amylalkohol (der aus dem Amylwasserstoff des pensylvanischen Steinöls dargestellt worden war) mittelst einer kalten Mischung von 2 Th. chroms.



Kohlenwasserstoffe.

Kali und verdünnter Schwefelsäure (10 Wasser, 3 concentrirte Schwefelsäure) wurde zuerst Geruch nach Valeral, dann nach Baldriansäure beobachtet. Die bei der Destillation übergehende Flüssigkeit wurde mit kohlens. Natron gesättigt und ein ungelöst bleibendes Oel von der Lösung getrennt. Aus der Lösung schieden sich auf Zusatz von Schwefelsäure Oeltropfen ab, die nach Valeriansäure rochen. Durch fractionirte Destillation wurde eine Trennung versucht; die rückständige Flüssigkeit roch nach Essigsäure und gab ein Silbersalz, das annähernd den Silbergehalt des essigs. Silbers besaß (63,5 pC. Silber). Das oben erwähnte neutrale Oel liefs sich in einen zwischen 95 und 105° und einen höher siedenden Theil (dem Geruch nach Baldriansäure-Amyläther) trennen. Die Zusammensetzung des ersten Theils nähert sich der des Valerals, sein Geruch ist aber, verschieden von dem des letzteren, obstartig; mit sauren schweflign. Alkalien giebt er eine krystallinische Verbindung. Schorlemmer hält diesen Körper für ein Aceton.

Wegen der kleinen Menge (3 Grm.) des zu dem Versuch verwendbaren Amylalkohols konnten keine sicheren Resultate erzielt werden, und die Angaben, daß Baldriansäure, Essigsäure, Baldriansäure-Amyläther und ein Keton entstanden seien, beruhen wesentlich auf dem Geruch der Substanzen.

Paraffin.

C. H. Gill und Ed. Meusel (1) discutiren zunächst die Frage, ob das in Fabriken bereitete Paraffin ein gesättigter Kohlenwasserstoff sei, oder ob es zu den *Olefinen*,  $C_nH_{2n}$ , gehöre, wie dies meistens angenommen wird. Das von Ihnen verwendete Paraffin schmolz bei 56°; der Schmelzpunkt erhöhte sich aber durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff auf 60°. Die Analyse ergab 85,5 pC. Kohlenstoff und 14,9 pC. Wasserstoff, zu-

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 466; Zeitschr. Chem. 1869, 65.

sammen 100,4 pC. Die Formel  $C_nH_{2n}$  verlangt in 100 Th. 85,7 Kohlenstoff und 14,3 Wasserstoff, welcher Zusammensetzung die gesättigten Kohlenwasserstoffe sich um so mehr nähern, je größer die Anzahl der Kohlenstoffatome ist. Für  $C_{60}H_{122}$  z. B. beträgt der Kohlenstoffgehalt 85,5 pC., der Wasserstoffgehalt 14,5 pC.

Paraffin.

Die Analyse ist also für derartige Kohlenwasserstoffe nicht entscheidend. Das Paraffin wird von rauchender Schwefelsäure, selbst von gewöhnlicher englischer Schwefelsäure geschwärzt, ohne daß sich Sulfosäuren bilden; auch noch verdünntere Säure schwärzt es beim Erhitzen auf 60 bis 80°, ohne Bildung einer als Barytsalz löslichen Säure. Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffgas auf 50 bis 100° erleidet sein Schmelzpunkt keine Veränderung und es nimmt Nichts davon auf. Mit Brom und Wasser dem Sonnenlicht ausgesetzt erweicht es, indem das Brom verschwindet. Die Hälfte des Broms findet sich als Bromwasserstoffsäure im Wasser gelöst. Paraffin wird von verdünnten Lösungen unterchloriger Säure nicht verändert, während Ceten nach Carius (1) sich damit unter Wärmeentwicklung verbindet. Indem die Verfasser noch hervorheben, daß Paraffin in Mineralölen vorkomme, welche keinen bestimmt characterisirten Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_nH_{2n}$  enthalten, schloß die Verf., daß nach Allem das Paraffin zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen gehöre. Sie haben ferner die Producte der Oxydation des Paraffins mit Chromsäure, sowie mit Salpetersäure untersucht. 2 Th. chroms. Kali, 3 Th. Schwefelsäure (die mit ihrem doppelten Volum Wasser verdünnt wurde) wurden unter Zusatz von wenig Braunstein, wodurch die Einwirkung wesentlich erleichtert wird, mit 2½ bis 4 Th. Paraffin 3 oder 4 Tage lang gekocht. Nach dem Erkalten wurde der abgeschiedene Harzkuchen mit kohlen. Natron ausgekocht, die

(1) Jahresber. f. 1863, 533.

**Paraffin.** milchige Flüssigkeit noch heiss mit ihrem halben Volum 88 procentigen Weingeist versetzt, wodurch das suspendirte Paraffin sich abschied. Beim Erkalten gelatinirte die alkoholische Flüssigkeit, indem sich ein Natronsalz ausschied, das nach dem Pressen wesentlich aus cerotins. Natron bestand. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist zeigte die abgeschiedene Säure den Schmelzpunkt  $65^{\circ}$ ; in Bleisalz verwandelt wurde dieses wiederholt durch kochenden starken Weingeist ausgezogen. Der Rückstand endlich gab eine, nach Krystallisationen aus Alkohol und Aether bei  $78^{\circ}$  schmelzende Säure, die mit der *Cerotinsäure*,  $C_{27}H_{54}O_2$ , genau übereinstimmte. Auch die Analyse des Silbersalzes bestätigte dies. Ausserdem wurden viele Säuren derselben homologen Reihe von niederem Aequivalent gebildet, namentlich auch viel Essigsäure.

Als Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Paraffin waren schon früher (1) Bernsteinsäure, sowie Buttersäure und Baldriansäure beobachtet worden. Gill und Meusel fanden nun bei Behandlung von Paraffin mit seinem 5- bis 6fachen Volum käuflicher Salpetersäure von 1,3 specif. Gew., die mit  $1\frac{1}{2}$  Vol. Wasser verdünnt wurde, dass zunächst feste fette Säuren, deren Schmelzpunkt bis  $76^{\circ}$  erhöht werden konnte, entstehen, so dass wahrscheinlich auch hierbei Cerotinsäure auftrat. Von den flüchtigen fetten Säuren wurde namentlich auch die Gegenwart von ansehnlichen Mengen Oenanthylsäure constatirt. In der salpeters. Lösung wurde Blausäure, Bernsteinsäure, sowie eine in Zusammensetzung und Eigenschaften (Schmelzpunkt  $117$  bis  $118^{\circ}$ ) mit Anchoinsäure (2) übereinstimmende Säure gefunden.

P. Bolley (3) giebt an, dass Paraffin, welches bei

(1) Jahresber. f. 1854, 608; f. 1855, 631. — (2) Jahresber. f. 1857, 303. — (3) J. pr. Chem. CIII, 479; Zeitschr. Chem. 1868, 500; Chem. Centr. 1868, 574; Bull. soc. chim. [2] X, 325.

Luftzutritt längere Zeit bis etwa 150° erhitzt wird, sich allmählig braun färbt, indem es theilweise verdampft. Der von unverändertem Paraffin durch Auskochen mit Weingeist befreite Rückstand bildete eine braune, weiche, kautschukartige Masse, die beim Erhitzen nicht schmolz. Die Analyse ergab darin 70,0 pC. Kohlenstoff, 10,3 pC. Wasserstoff und mithin 19,7 pC. *Sauerstoff*.

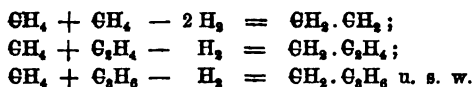
Paraffin.

Bolley fand die specif. Wärme des geschmolzenen Paraffins im Mittel von drei Versuchen = 0,683.

Bei fractionirter Destillation ging bei höherer Temperatur auch höher schmelzbares Paraffin über, als in niedriger Temperatur. Bei 150° destillirte z. B. ein Theil der bei 43° schmolz, bei 200° destillirte solches vom Schmelzpunkt 44°,5. Das Destillat bei 250° hatte den Schmelzpunkt 45°.

M. Berthelot (1) berichtet über die directe Umwandlung des Sumpfgases in condensirtere Kohlenwasserstoffe. Er bestätigt die bisherige Annahme, daß Sumpfgas in statu nascendi sich zu Aethylen, Propylen, Butylen u. s. w. unter Austritt von Wasserstoff mit sich selbst vereinige :

Sumpfgas.



auch für den freien Kohlenwasserstoff. Leitet man sehr langsam reines Sumpfgas durch mäßig rothglühende Porcellanröhren, so erhält man eine beträchtliche Menge von Aethylen und homologen Kohlenwasserstoffen. Diese werden in Bromide verwandelt, welche durch fractionirte Destillation sich trennen lassen. Zu Einem Versuche wurde das Sumpfgas durch Zersetzung von Jodmethyl mit Jodwasserstoff bei 270° dargestellt. Es bilden sich also aus dem Sumpfgas direct die Kohlenwasserstoffe  $(\text{C}_2\text{H}_5)_n$ , und, wie früher nachgewiesen wurde, auch  $(\text{C}_3\text{H}_7)_n$  und die davon

(1) Compt. rend. LXVII, 233; Chem. Centr. 1868, 986.

Sumpfgas. derivirenden wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe. Gleichzeitig entsteht aber auch Aethylwasserstoff :



dessen Nachweis durch den Umstand ermöglicht wird, daß er in Alkohol dreimal so löslich ist, als Sumpfgas. Es entstehen demnach aus Sumpfgas die drei Kohlenwasserstoffe mit 2 At. Kohlenstoff: Acetylen  $\text{C}_2\text{H}_2$ , Aethylen  $\text{C}_2\text{H}_4$  und Aethylwasserstoff  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Vermöge der Beziehungen derselben unter einander und zu Wasserstoff und Sumpfgas, hat die gleichzeitige Existenz von Wasserstoff und irgend einem der genannten Kohlenwasserstoffe in der Hitze stets die Existenz auch aller anderen zur nothwendigen Folge.

M. Berthelot (1) kommt auf die schon früher (2) von Ihm beobachtete Zersetzung des Sumpfgases unter Einwirkung eines starken electrischen Funkenstroms zurück. Etwa die Hälfte des Sumpfgases zersetzt sich in Acetylen :  $2\text{GH}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ ,  $\frac{2}{3}$  in condensirte Kohlenwasserstoffe (unter anderen Benzol) und  $\frac{1}{3}$  in Kohle und Wasserstoff.

Das Sumpfgas vergrößert sein Volum hierbei allmählig, im Maximum geben 100 Vol. Grubengas 181 Vol. Gas [übereinstimmend mit den Resultaten von Buff und Hofmann (3)], wovon 14 pC. aus Acetylen bestanden. Die Menge des Acetylens nimmt bei fortgesetzter Einwirkung des Funkenstromes nicht zu, sondern langsam ab, indem es in Benzol und andere condensirte Producte übergeht. Entfernt man von Zeit zu Zeit das entstandene Acetylen durch ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür, so kann man aus 100 Vol. Sumpfgas bis zu 39 Vol. Acetylen erhalten, was einer Verwandlung von 80 pC. Sumpfgas in Acetylen und Wasserstoff entspricht. Berthelot empfiehlt diese Umwandlung auch als eine

(1) Compt. rend. LXVII, 1188; Zeitschr. Chem. 1869, 150. —

(2) Jahresber. f. 1862, 437. — (3) Jahresber. f. 1860, 29.

der besten Darstellungsweisen des Acetylens. Man leitet Grubengas (oder bequemer Leuchtgas) durch eine enge, von einem Funkenstrom durchstrichene Glasröhre, aus einem Gasometer in ein anderes, wobei man durch eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür das Acetylen absorbiren läßt. Das vom Acetylen befreite Gas wird wieder durch concentrirte Schwefelsäure geleitet und abermals dem Funkenstrom ausgesetzt. Sumpfgas.

Berthelot (1) giebt jetzt auch eine genaue Beschreibung und Abbildung der Einrichtung des Apparates, in dem Er die directe Vereinigung von Wasserstoffgas mit Kohle zu Acetylen (2), vermittelt durch den electricen Flammenbogen, nachwies.

W. H. Perkin (3) stellte, wie Richardson und Williams, Methylenchlorid durch Einwirkung des nasirenden Wasserstoffs auf Chloroform dar. Alkoholische Chloroformlösung wird in einem mit einem Liebig'schen Kühler verbundenen Apparate mit überschüssigem Zinkpulver und wenig Ammoniak versetzt. Die Mischung beginnt zu sieden und es geht Sumpfgas über. Nach Beendigung der Reaction werden die Producte digerirt und abdestillirt. Das Destillat scheidet auf Wasserausatz Chloroform und Methylenchlorid als Oel ab; dieses liefert, getrocknet und fractionirt, einen bei 40 bis 42° übergehenden Körper, der von etwas Alkohol mit Schwefelsäure befreit und auf's Neue destillirt wird. Das erhaltene Methylenchlorid,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , siedet bei 40,4 bis 42° (wie Butlerow, dagegen Regnault 30°,5). Chlorkohlenstoff ( $\text{CCl}_4$ ), ebenso behandelt, liefert Chloroform und Sumpfgas. Methylenchlorid.

Ueber die häufig beobachtete freiwillige Zersetzung des Chloroforms, bei der freies Chlor, Chlorkohlenoxydgas und andere Producte auftreten, sind viele Abhandlungen ver- Chloroform.

(1) Ann. chim. phys. [4] XIII, 143. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 438. — (3) Chem. News XVIII, 106; Zeitschr. Chem. 1868, 714.

**Chloroform.** öffentlich worden. Biltz (1), Rump (2), Maisch (3), Wollert (4), indem Sie die Angabe von Schacht (5) bestätigen, daß gerade das *reine* Chloroform, aber nur im Tageslicht oder directem Sonnenlicht, bei Luftzutritt sich zersetzt, bemerken, daß ein kleiner Zusatz von Weingeist ( $\frac{1}{4}$  bis 2 pC.) diese Zersetzung des Chloroforms verhindert. Sie finden in dem beigemengten Weingeist die Ursache, weshalb manches käufliche Chloroform im Lichte nicht sauer wird, anderes mehr oder weniger schnell.

**Dimethyl.** W. H. Darling (6) hat die früheren Versuche Schorlemmer's (7), durch welche [im Gegensatz zur Angabe von Frankland und Kolbe (8)] die Verwandlung von Methyl (Dimethyl) in Aethylchlorid bewiesen wurde, in größerem Maßstabe wiederholt und namentlich auch das Aethylchlorid in Alkohol übergeführt.

Das Dimethyl versuchte Er zuerst nach der von Schützenberger (9) angegebenen Methode durch Erhitzen von Baryumhyperoxyd mit Essigsäureanhydrid darzustellen; es fand jedoch beim Erhitzen stets eine heftige Explosion statt. Nachdem das Baryumhyperoxyd mit trockenem Quarzsand vermischt worden war, trat keine Explosion ein, wenn man die heftige Reaction ohne abzukühlen vor sich gehen liefs. Das entweichende Gas bestand aber, nach Wegnahme der Kohlensäure, wesentlich aus Sumpfgas, dem etwas Kohlenoxyd und etwa 17 pC. Dimethylgas beigemengt waren. Nachdem auch die Methode von Frankland zur Darstellung des Dimethyls durch Erhitzen von Methyljodid mit Zink auf 150°, welche

(1) Arch. Pharm. CLXXXIV, 203. — (2) Arch. Pharm. CLXXXV, 226; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 509. — (3) Arch. Pharm. CLXXXVI, 27. — (4) Arch. Pharm. CLXXXVI, 41. — (5) Jahresber. f. 1867, 539. — (6) Chem. Soc. J. [2] VI, 496; Ann. Chem. Pharm. CL, 216; Zeitschr. Chem. 1868, 505. — (7) Jahresber. f. 1864, 466. — (8) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 687, sowie f. 1851, 346. — (9) Jahresber. f. 1865, 463.

dieses Gas ganz rein liefert, zur Darstellung größerer Mengen zu schwierig sich gezeigt hatte, wurde endlich das aus essigs. Kali durch Electrolyse dargestellte Gas, durch Vermischen mit seinem gleichen Volum Chlorgas im zerstreuten Licht, in die Chlorverbindung verwandelt. Die durch Abkühlung verdichtete Flüssigkeit liefs sich durch fractionirte Destillation in zwei Theile zerlegen; der eine mit dem Siedepunkt 11 bis 13° und dem specif. Gew. 0,9253 bei 0° stimmt mit dem Aethylchlorid,  $C_2H_5Cl$ , überein; ein anderer bei 57 bis 59° destillirender Theil von dem specif. Gew. 1,198 bei 6°,5 zeigte die Zusammensetzung des Monochloräthylchlorids,  $C_2H_4Cl_2$ . Das Aethylchlorid wurde durch Erhitzen mit essigs. Kali und Essigsäure in Essigäther verwandelt, der bei 74 bis 75°,5 siedete, und daraus endlich Aethylalkohol durch Erhitzen mit Baryhydrat abgeschieden, welcher in Beziehung auf Siedepunkt, specif. Gew. und Zusammensetzung keinen Unterschied von dem gewöhnlichen Weingeist zeigte.

E. Lefebvre (1) erhielt bei der Destillation von 1000 Liter Petroleum mittelst Anwendung einer Kältemischung eine Condensation einer bei etwa  $-3^\circ$  siedenden Flüssigkeit. Durch Rectification erhielt Er eine bei  $-17^\circ$  siedende Flüssigkeit, bestehend aus 65 bis 70 pC. Propylwasserstoff,  $C_3H_8$ , und 30 bis 35 pC. Butylwasserstoff,  $C_4H_{10}$ , bei 0° siedend. Der Siedepunkt des ersteren liegt also zwischen  $-25$  und  $-30^\circ$ . Die Dichtigkeit dieser Flüssigkeit ist bei  $-25^\circ$  0,613. Die Dampfdichtebestimmung ergab 1,60 (berechnet 1,52). Bei  $-20^\circ$  absorbiert sie energisch Chlor; im Sonnenlicht findet eine äußerst lebhaft e Einwirkung statt. Läßt man dann die Dämpfe zur Absorption der Salzsäure erst durch Wasser von  $20^\circ$  streichen, dann in eine Kältemischung (2), so erhält man Pro-

Dimethyl.

Propyl-  
wasserstoff  
und Butyl-  
wasserstoff.

(1) Compt. rend. LXVII, 1852; Zeitschr. Chem. 1869, 185. —

(2) Es ist schwierig einzusehen, weshalb das bei 35 bis 40° siedende Propylchlorid nicht in dem 20° warmen Wasser sich verdichtet.



Propyl-  
wasserstoff  
und Butyl-  
wasserstoff.

pylchlorid, zwischen 35 und 40° siedend, vom Geruch des Aethylchlorids. Der Propylwasserstoff ist fast geruchlos. — Aus den Rückständen dieser Rectification erhielt er noch Butylwasserstoff,  $C_4H_{10}$ , bei etwa 0° siedend und vom specif. Gew. 0,624 bei —1°. — Das bei —17° siedende Gemenge eignet sich sehr gut zum Gefrierenmachen von Quecksilber; läßt man einen Luftstrom darüber hinwegstreichen, so erhält man leicht —25 bis —30°, und im Vacuum sinkt die Temperatur auf —45°. — Das zwischen +10 und 15° übergelende Gemenge von Butyl- und Amylwasserstoff eignet sich gut zu localer Anästhesirung. — Sättigt man die bei 80 oder 90° kochende Flüssigkeit mit Schwefel und läßt sehr langsam abkühlen, so setzen sich zuerst vollkommen durchsichtige Krystallnadeln ab; bei ungefähr 60° werden diese plötzlich dunkel und von da an setzen sich schöne, durchsichtige Octaëder ab, wie aus Schwefelkohlenstoff. — Die Ausdehnung der Oele des Petroleums ist sehr beträchtlich, und zwar um so gröfser, je mehr sich die Flüssigkeit ihrem Siedepunkt nähert. Es wurde der Ausdehnungscoëfficient von 0,00167 für einen Grad beobachtet.

C. M. Warren (1) schied aus pensylvanischem Petroleum eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen ab, von welchen Er vorläufig nur einzelne näher characterisirt, nämlich :

Formel	Siedep.	spec. Gew. bei 0°	Dampfdichte	
			berechnet	gefunden
$C_6H_{14}$	61°,8	0,676	3,058	2,974
	68°,5	0,689	—	3,038
$C_{11}H_{22}$	195°,8	0,782	5,327	5,480
$C_{15}H_{32}$	216°,2	0,791	5,812	6,164

Letzterer Kohlenwasserstoff ist mit dem von Pelouze und Cahours mit der Formel  $C_{15}H_{32}$  belegten wesentlich übereinstimmend.

(1) *Shil. Am. J.* [2] XLV, 262.

C. M. Warren und F. H. Storer (1) haben die flüchtigen Kohlenwasserstoffe, welche bei der trockenen Destillation der aus Fischthran bereiteten Kalkseife auftreten, näher untersucht. Der Thran einer Härringsart (*Alosa menhaden*) wurde mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Aetzkalk verseift und die getrocknete Seife in eisernen Retorten destillirt. Das übelriechende braune Destillat in einem Dampfstrom rectificirt, dann mit Schwefelsäure und Natron behandelt, gab bei abermaliger Rectification im Dampfstrom eine dem gereinigten Steinöl ähnliche Flüssigkeit. Bei sehr häufig wiederholten fractionirten Destillationen unter Anwendung des Warren'schen Condensators (2), Behandlung der Destillate mit wenig Schwefelsäure (2 Vol. concentrirte Säure auf 1 Vol. Wasser), dann mit Kalihydrat, zuletzt mit Natrium wurden ziemlich constant siedende Producte erhalten. Nach allen vorliegenden Erfahrungen ist es auf diese Weise nicht möglich, homogene Producte zu erhalten und die Analysen zeigten auch, daß Warren und Storer im Allgemeinen keine reinen Körper erhielten. Sie wollen folgende Körper isolirt haben :

*Amylen*, bei 34,5 bis 35,6° siedend, vielleicht auch Amylwasserstoff. *Hexylen* und *Hexylwasserstoff*, ersteres bei 64 bis 65°, letzteres bei 68°,5 siedend. *Benzol*, durch Gefrieren rein erhalten. *Oenanthylen*, bei 94°,1 siedend. *Heptylwasserstoff*, bei 97°,8 siedend, specif. Gew. 0,7085 bei 0°. *Toluol*, bei 111° siedend (die Analysen ergaben einen Ueberschuß von 1,3 bis 1,6 pC. Wasserstoff). *Octylen*, bei 125°,2 siedend, von 0,7396 specif. Gew. bei 0°. *Octylwasserstoff*, Siedepunkt 126 bis 127°. *Xylol*, bei 142 bis 142°,5 siedend, enthält viel mehr Wasserstoff als der Formel  $C_8H_{10}$  entspricht. *Nonylen*, Siedepunkt 153°, specif. Gew. 0,7618 bei 0°. *Cumol*,  $C_9H_{12}$ , war nicht rein zu er-

Hexyl-  
wasserstoff  
und Octyl-  
wasserstoff.

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 228; Mem. amer. Acad. IX, 177. —  
(2) Jahresber. f. 1865, 84.

Decylen,  
u. A.

halten, es siedete bei 158 bis 159°. *Decylen*,  $C_{10}H_{20}$ , Siedepunkt 174°,6, specif. Gew. 0,7912 bei 0°. *Undecylen*,  $C_{11}H_{22}$ , Siedepunkt 195°,2, specif. Gew. 0,791 bei 0°. *Duodecylen*,  $C_{12}H_{24}$ , Siedepunkt 212°,6, specif. Gew. 0,8361, gab bei der Analyse 1,6 pC. Kohlenstoff mehr, als die Formel verlangt und enthielt vielleicht Naphtalin. Am grössten war die Ausbeute an dem zwischen 165 und 173° siedenden Antheil (etwa  $\frac{1}{4}$ ). Amylen wurde in der geringsten Menge erhalten (nur 0,8 pC.).

Warren und Storer untersuchten auch das Erdöl von Burmah, über welches früher Warren de la Rue und H. Müller (1) einige Mittheilungen gemacht hatten. Bei der Destillation aus einer Kupferretorte lieferte es etwa 30 pC. Oel, welches sehr häufig rectificirt und in folgende Portionen zerlegt wurde :

*Decylen*,  $C_{10}H_{20}$ , bei 175°,8 siedend, specif. Gew. 0,823 bei 0°, ein bei 187°,4 siedender Theil von 0,8356 specif. Gew. bei 0° von der Zusammensetzung  $C_nH_{2n}$ . *Undecylen*,  $C_{11}H_{22}$ , bei 195°,9 siedend, specif. Gew. 0,8398 bei 0°. *Duodecylen*,  $C_{12}H_{24}$ , nur mit Naphtalin gemengt erhalten, von 208 bis 219° siedend, von 0,8654 bis 0,8543 specif. Gew. bei 0°. *Naphtalin*,  $C_{10}H_8$ . *Tridecylen*,  $C_{13}H_{26}$ , Siedepunkt 230 bis 231°, spec. Gew. 0,8445 bei 0°. Es fanden sich auch niederer siedende Kohlenwasserstoffe, vielleicht Heptylwasserstoff und Octylwasserstoff, doch nur in sehr geringer Menge vor. Von den aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche Warren de la Rue und Müller als Bestandtheile des Burmahöls gefunden haben, erwähnen die Verfasser Nichts.

Aethylen.

Berthelot (2) theilt weitere Versuche über das Verhalten des Aethylengases in der Hitze mit. Er leitete rei-

(1) Jahresber. f. 1856, 606. — (2) Bull. soc. chim. [2] IX, 456; Zeitschr. Chem. 1868, 384; Compt. rend. LXVI, 624; J. pr. Chem. CV, 305; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 247.

nes und trockenes Aethylengas durch eine nicht zu heftig glühende Porcellanröhre und verdichtete die condensirbaren Producte in einer U-förmigen, stark abgekühlten Röhre. Durch Rectification erhielt Er hieraus : 1) reines Benzol; 2) Styrol, bei 145° siedend, das mit jodhaltiger Jodkaliumlösung sogleich ein krystallinisches Jodid bildete. Bei 200° und darüber destillirten krystallisirbare Kohlenwasserstoffe über, worunter wahrscheinlich *Naphtalinwasserstoff*, dann aber namentlich *Naphtalin* sich befand.

Berthelot nimmt an, daß das Aethylen zuerst in Acetylen und Wasserstoff zerfalle :  $C_2H_4 = C_2H_2 + H_2$ , welche dann die früher (1) angegebenen weiteren Veränderungen erleiden.

Dieselben Producte liefert auch das Sumpfgas, indem es in der Hitze zunächst in Acetylen und Wasserstoff zerfällt :



H. L. Buff (2) hat aus gechlortem Amylchlorid durch Behandlung mit Natrium Amylen dargestellt, welches Er als *Alphaamylen* bezeichnet. Das aus Amylalkohol durch Einwirkung von trockener Salzsäure bei 150 bis 160° dargestellte Amylchlorid wurde mit einer Spur Jod versetzt, am Rücklaufkühler zum Sieden erhitzt und trockenes Chlorgas an die Oberfläche der Flüssigkeit geleitet. Aus den hierbei entstehenden Producten konnte einfach- und zweifach-gechlortes Amylchlorid isolirt werden.

Die zwischen 155 und 160° siedende Fraction hatte ein specif. Gew. = 1,194 bei 0° und gab 48,8 pC. Chlor; die Formel  $C_5H_{10}Cl_2$  verlangt 50 pC. Buff nennt diese Verbindung Amylidenchlorid; sie ist mit Amylenchlorid (3) isomer. Beim Erwärmen mit Natrium beginnt die Einwirkung bei 65°, indem eine gallertartige Masse entsteht und

(1) Jahresber. f. 1867, 539, 545. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 349. — (3) Jahresber. f. 1866, 530.

**Amylen.** bei stärkerem Erhitzen Salzsäure, brennbare Gase und condensirbare Dämpfe auftreten. Durch fractionirte Destillation wurde aus letzteren ein zwischen 28 und 30° siedender Kohlenwasserstoff von 0,679 specif. Gew. bei 0° isolirt, der den Geruch des Amylens besitzt und leicht Condensationsproducte liefert. Buff vermuthet, daß seine Structur der Formel  $C_4H_9 \cdot GH$  entspreche, insofern das gechlorte Amylchlorid durch  $C_4H_9 \cdot GHCl$  auszudrücken sei.

Das *zweifach-gechlorte Amylchlorid* kochte zwischen 185 und 190° und hatte ein specif. Gew. von 1,33 bei 13°. Der Chlorgehalt entsprach der Formel  $C_4H_9Cl_2$ . Die aus Amylen darzustellende isomere Verbindung bildet weiße Krystalle.

**Diamylen.** J. Walz (1) untersuchte die Producte der Oxydation von Diamylen mittelst Chromsäure. — Das angewandte Amylen siedete zwischen 35 und 40°. Es ließ sich rasch und leicht nach der Methode von Erlenmeyer (2) polymerisiren, und die Hauptmenge des Productes destillirte bei 153 bis 170°. Es wurde in einer mit kaltem Wasser umgebenen Röhre mit Brom behandelt; jeder Tropfen Brom bewirkte unter Zischen Bromwasserstoffentwicklung. Das Product war Monobromdiamylenbibromid,  $C_{10}H_{18}Br_2$ , ein farbloses Oel, schwerer als Wasser, von schwachem, jedoch nicht unangenehmem Camphergeruch. Es zersetzt sich unter Bräunung bei 100°. Das Diamylen wurde mit Schwefelsäure und doppelt-chroms. Kali oxydirt; das Product mit Wasser verdünnt und destillirt, lieferte ein grünes Oel und einige Tropfen einer öligen Säure; eben so enthält das übergegangene Wasser einen großen Theil der Säure. Es bleibt ein grüner harziger Rückstand, auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmend. — Das Oel hat keinen bestimmten Siedepunkt, er

(1) Sill. Am. J. [2] XLV, 57; Zeitschr. Chem. 1868, 315. —

(2) Jahresber. f. 1865, 509.

steigt von 128 bis 200°; Walz hält es für ein Gemenge von  $C_7H_{14}O$ ,  $C_8H_{16}O$ ,  $C_9H_{18}O$ ,  $C_{10}H_{20}O$  mit etwas Diamylen. Es hat gelbgrüne Farbe, Geruch nach Campher und Minze, ist leichter als Wasser und vereinigt sich nicht mit Natriumbisulfit. Die weitere Oxydation dieses Productes in derselben Weise liefert gleichfalls in Wasser lösliche und unlösliche Säuren, sowie ein flüchtiges Oel, dessen Zusammensetzung Walz durch die Formel  $C_{20}H_{40}O$  ausdrückt. — Die erwähnte Säure lieferte, mit Soda neutralisirt und getrocknet, ein zum Theil zerfließliches Salz. Diefs wurde mit Schwefelsäure zersetzt und lieferte bei der Destillation eine ölige Säure und saures Wasser. Die ölige Säure ist farblos und giebt, mit Ammoniak neutralisirt und mit Silbernitrat gefällt, einen weißen käsigen Niederschlag von 40,66 bis 40,88 pC. Silbergehalt. — Das saure Wasser lieferte essigs. Silberoxyd. — Die harzige Masse lieferte, mit Schwefelsäure und Alkohol erhitzt, nach dem Ausfällen des Chroms mit kohlen. Natron und Eindampfen der abgegoßenen Flüssigkeit im Wasserbad, ein zerfließliches Salz, aus dem durch Zersetzen mit Schwefelsäure eine ölige Säure erhalten wurde, von angenehmem Fruchtgeruch, leichter als Wasser, darin wenig löslich, vielleicht von der Formel  $C_7H_{14}O_2$ . Der Siedepunkt scheint zwischen 215 und 225° zu liegen. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser und zerfließlich; das Kalksalz ist trocken eine weiße, krustige, luftbeständige Masse; das Silbersalz ist ein weißer, flockiger Niederschlag, annähernd von der Zusammensetzung  $C_7H_{13}AgO_2$ .

A. Geibel und H. L. Buff (1) haben auf *Hexylidenchlorid* (zweifach-gechlortes Hexylhydrür) Natrium einwirken lassen, wobei bei etwa 90° eine heftige Reaction erfolgt, so daß man letzteres nur allmähig eintragen darf.

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 110; Zeitschr. Chem. 1868, 179; J. pr. Chem. CIV, 507; Bull. soc. chim. [2] X, 895.

Hexylen. Zuletzt erhitzt man stärker, behandelt das Destillat nochmals mit Natrium und trennt endlich durch fractionirte Destillation. Die Hauptmenge siedet bei 68 bis 71°, doch erhält man auch flüchtigere und weniger flüchtige Producte. Die Zusammensetzung des bei 68 bis 71° siedenden Theils entsprach der Formel  $C_6H_{12}$ , sein specif. Gew. betrug 0,702 bei 0°. Unter Zischen verbindet er sich mit Brom; mit rauchender Salzsäure auf 160° erhitzt, verwandelt er sich fast vollständig in ein Chlorid, von 0,892 spec. Gew. bei 23°, das bei 125 bis 130° kochte. Sein Chlorgehalt entsprach der Formel  $C_6H_{11}Cl$ . Durch Erhitzen mit essigs. Blei und Weingeist auf 160° wurde ein Acetat erhalten.

H. L. Buff (1) hat später dieses Acetat genauer untersucht; seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_6H_{11}O \cdot C_2H_5O$ , sein specif. Gew. ist 0,8525 bei 0°; es siedet zwischen 140 und 145°, stimmt also nahe mit dem von Pelouze und Cahours (2) aus Caproyljodid und essigs. Salzen erhaltenen Verbindung überein. Der durch Kalilauge aus dem Acetat abgeschiedene Alkohol destillirte zwischen 151 und 156°, sein specif. Gew. bei 0° war 0,813, was mit Pelouze und Cahours' Angaben nahe übereinstimmt. Bei der Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure entstand eine ölige Säure, welche bei theilweiser Sättigung mit Baryt ein in den Eigenschaften und der Zusammensetzung mit caprons. Baryt übereinstimmendes Salz gab. Buff schließt hieraus, daß der von ihm dargestellte Kohlenwasserstoff  $C_6H_{12}$  ein zweiwerthiges Kohlenstoffatom am Ende der Kette enthalte.

Benylen. A. Bauer und E. Verson (3) haben in Berücksichtigung der Ansichten Reboul und Truchot's (4) über

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 347; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 206; Zeitschr. Chem. 1868, 730. — (2) Jahresber. f. 1863, 527. — (3) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 252. — (4) Jahresber. f. 1867, 586.

die Kohlenwasserstoffreihe  $\left. \begin{matrix} C_n H_{2n-1} \\ C_n H_{2n-1} \end{matrix} \right\}$  die Darstellung des von Benylen.  
 Bauer (1) erhaltenen Benylens,  $C_{15}H_{33}$ , wiederholt und zwar unter Einhaltung des bei Darstellung des Rutylen (2) eingeschlagenen Weges. Reines Triamylen wurde in Aether gelöst und bei  $-17^\circ$  mit der für Triamylenbromid berechneten Brommenge tropfenweise versetzt; die Masse wurde nach einiger Zeit mit alkoholischer Kalilösung geschüttelt, wobei sich Bromkalium abschied. Dann wurde die mit Kalilauge übersättigte Flüssigkeit nach Verjagung des Aethers auf  $100^\circ$  erwärmt, später destillirt und das Destillat mit Wasser versetzt. Die abgeschiedene Oelschicht enthielt noch etwas Brom und Sauerstoff, diesen wahrscheinlich in der Verbindung  $C_{15}H_{33} \cdot C_2H_5O$ . Der flüchtigere Theil der Oelschicht wurde in zugeschmolzenen Röhren mit Kalilauge und zuletzt mehrmals mit Natrium erwärmt, und erwies sich nach der Reinigung als Benylen,  $C_{15}H_{33}$ , von 0,9114 specif. Gew. bei  $0^\circ$ . Es siedet bei  $223$  bis  $228^\circ$ . Seine Entstehung aus dem Triamylenbromid erklärt sich durch die Gleichung:  $C_{15}H_{30}Br_2 + 2 KOH = 2 KBr + C_{15}H_{33} + 2 H_2O$ . Man erhält daraus mit Brom leicht das Bromid  $C_{15}H_{30}Br_2$  und hieraus mit alkoholischer Kalilauge und Behandlung wie oben einen Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{33}$ , leichter als Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Benylen ist also eine Verbindung von Amylen mit Rutylen, und die Beziehungen zu Di- und Triamylen lassen sich folgendermaßen veranschaulichen:



Den jetzt ausführlich veröffentlichten Untersuchungen von A. Oppenheim (3) über isomere Allyl- und Propylen- und Allylverbindungen.

(1) Jahresber. f. 1866, 535. — (2) Jahresber. f. 1865, 511. —  
 (3) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 853.



Propylen  
und Allylver-  
bindungen.

pylenderivate (1) entnehmen wir Folgendes als Nachtrag. Das Jodallyl stellt man, um es möglichst frei von Jodisopropyl zu erhalten, am Besten nach der Methode von Claus (2) dar, die nur dahin abgeändert wird, daß man statt der Retorten Kochflaschen, von 4 Liter Inhalt, mit weiten Destillationsröhren (Verbrennungsröhren) anwendet, die in die tubulirte Vorlage luftdicht einpassen. Aus dem Tubulus der Vorlage führt ein Gasleitungsrohr in ein System von drei Gefäßen. Das erste leere ist zur Aufnahme von übergerissem Jodallyl bestimmt, die beiden anderen enthalten Brom zur Gewinnung des Propylengases. Man sättigt auf 1 Kilogramm Jod etwa 100 Grm. Brom mit Propylengas. Die Kochflaschen werden nur mit 100 Grm. Jod und der entsprechenden Menge Glycerin und Phosphor beschickt, um das Uebersteigen möglichst zu verhindern. Es ist rathsam, die Destillation nicht bis zur letzten Grenze der Möglichkeit fortzusetzen, weil nicht allein die Flaschen springen, sondern auch ein unreineres Product erhalten wird. Das braunrothe Destillat, durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge farblos erhalten, wird zuerst mit Wasserdämpfen destillirt, um Ueberschäumen der letzten Antheile zu vermeiden, und dann mehrmals fractionirt. 1 Kilogramm Jod liefert so durchschnittlich 750 Grm. Jodallyl vom Siedepunkt 98 bis 103° und 200 Grm. eines Gemenges von Jodisopropyl mit Jodallyl (90 bis 98°). Um die Eigenschaften des aus Allyljodid durch Sublimat dargestellten Chlorallyls mit denen des gechlorten Propylens zu vergleichen, stellte Er größere Mengen nach der von Friedel und Ladenburg für Methylchloracetol beschriebenen Methode (3) dar. Beide Körper bilden sich gleichzeitig in wechselnden Mengen. 3500 Grm. Chlorphosphor und 1000 Grm. Aceton lieferten 196 Grm.  $C_3H_5Cl$  (23 bis 38°), 375

(1) Jahresber. f. 1864, 490; f. 1865, 492; f. 1866, 521; f. 1867, 569. — (2) Jahresber. f. 1864, 491. — (3) Jahresber. f. 1866, 498.

rm.  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$  (60 bis  $80^\circ$ ) und 90 Grm. Zwischenproduct <sup>Propylen und Allylverbindungen.</sup> (38 bis  $60^\circ$ ). 4000 Grm.  $\text{PCl}_5$  und 1200 Grm. Aceton lieferten 225 Grm.  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$  (23 bis  $36^\circ$ ), 375 Grm.  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$  (60 bis  $78^\circ$ ) und 100 Grm. Zwischenproduct. Das reine gechlorte Propylen siedet bei  $23^\circ$  und hat bei  $0^\circ$  die Dichtigkeit 0,931. Mit Natriumäthylat in zugeschmolzenen Röhren erhitzt liefert es Allylgas.

Das aus Methylchloriodacetol  $\text{C}_3\text{H}_6\text{ClI}$  durch Einwirkung von benzoës. Silber dargestellte *Methylbenzacetol* (1)

$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  beschreibt Oppenheim jetzt genauer. Es

bildet schöne, farblose, durchsichtige Krystalle, die in sehr hoher Temperatur unzersetzt flüchtig sind; im luftverdünnten Raume (1 CM. Druck) destilliren sie zwischen  $230$  und  $240^\circ$ , ihr Schmelzpunkt liegt zwischen  $69$  und  $71^\circ$ , ihr Erstarrungspunkt zwischen  $50$  und  $58^\circ$ . Es ist isomer mit benzoës. Propylen (2),  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , wie dieß durch das krystallographische und chemische Verhalten bewiesen wird. Die Krystallform des benzoës. Propylens ist orthorhombisch mit vorwaltenden Prismen; das Methylbenzacetol bildet nach Friedel's Messungen monoklinometrische Octaëder (die nicht bedeutend von einem orthorhombischen Octaëder abweichen), die hauptsächlich die Flächen  $+P.-P$  ausgebildet zeigen, während  $OP.\infty P$ , zurücktreten,  $OP:+P=126^\circ15'$ ,  $OP:-P=129^\circ4'$ ,  $+P:-P=109^\circ29'$ ,  $-P:-P=108^\circ14'$ . Dazu kommt, daß es bei der Verseifung kein Propylglycol, sondern Aceton liefert.

Die durch Behandlung von Allylchlorid mit concentrirter Schwefelsäure entstandene Chlorallylschwefelsäure gab mit der 8- bis 10fachen Menge Wasser destillirt ein Destillat, das durch Zusatz von kohlen. Kali in Wasser und eine leichtere Flüssigkeit getrennt wurde. Die letztere

(1) Jahresber. f. 1867, 571. — (2) Jahresber. f. 1864, 489.

Propylen  
und Allylver-  
bindungen.

war, wie die Analyse zeigte, Propylchlorhydrin (1),  $C_3H_7ClO$ . Sein Siedepunkt war bei 126 bis 128°; das specif. Gew. 1,247. Mit Kalihydrat scheidet sich sofort Chlorkalium ab und es entsteht Propylenoxyd, das bei 35° siedet und beim Kochen in verschlossenen Gefäßen aus Chlormagnesiumlösung Magnesia abscheidet. — Das verschiedene Verhalten der beiden isomeren Chloride veranlaßte dazu, das Verhalten einiger anderer Monochloride zu untersuchen. Nur wenige scheinen ohne Einwirkung auf Schwefelsäure zu sein: diejenigen welche zum Terpentinöl in Beziehung stehen, wie das Monochlorhydrat desselben und das Chlormenthyl. Die übrigen zerfallen in drei Classen: 1) in solche, die unter Wasseraustritt gechlorte Sulfosäuren liefern. Hierher gehören die Monochloride der aromatischen Reihe, die das Chlor in der Hauptkette enthalten. 2) in solche, die sich mit Schwefelsäure direct verbinden. Hierfür ist das Allylchlorid das einzige Beispiel. 3) in solche, die sich mit Schwefelsäure unter Chlorwasserstoffaustritt verbinden. Hierhin gehören alle sauerstofffreien Monochloride der fetten Reihe, einerlei ob dieselben gesättigt sind oder nicht. Amylchlorid verhält sich gegen Schwefelsäure ganz ähnlich, wie das gechlorte Propylen. Es entsteht Amylschwefelsäure, die, mit Wasser zersetzt, den charakteristischen Geruch nach Amylalkohol entwickelt. Bezüglich der sauerstoffhaltigen Monochloride ist zu bemerken, daß Monochloressigsäure auf Schwefelsäure selbst beim Kochen nicht einwirkt, daß Glycolmonochlorhydrin schon in der Kälte unter Salzsäureentwicklung wahrscheinlich in Sulfoglycolsäure übergeht.

Auf das durch Einwirkung von Brom auf gechlortes Propylen [Friedel's (2)] entstehende Additionsproduct  $C_3H_5ClBr$ , liefs Er zuerst wenig, dann einen Ueberschuß von essigs. Kali in alkoholischer Lösung einwirken. Die Einwirkung findet

nur schwierig statt, es bildet sich analog der Einwirkung <sup>Propylen und Allylver-</sup>alkoholischen Kalihydrats  $C_3H_4ClBr$  nach der Gleichung : <sup>bindungen.</sup>



Bei fortgesetztem Erhitzen mit überschüssigem essigs. Kali geht das Chlorobromid in Propargyläther über. Die saure wässerig-alkoholische Flüssigkeit enthält den Aether in Lösung. Bei Wasserzusatz fallen Tropfen davon heraus, die nahezu dasselbe specif. Gew. wie die umgebende Flüssigkeit haben. Sie enthalten chlor- oder bromhaltige Beimengungen, von denen sie durch Destillation nicht zu trennen sind. Auch das Chlorallyl verbindet sich direct mit Brom unter lebhafter Erwärmung zu dem bei  $195^\circ$  siedenden Bibromchlorallyl  $C_3H_5ClBr_2$ . Das specif. Gew. ist 2,088. Sein Siedepunkt unterscheidet es vom Chlordibromhydrin Reboul's (1) und Berthelot's (2), das bei  $202^\circ$  bis  $203^\circ$  siedet. Alkoholische Kalilösung führt es sofort in Propargyläther über. Mit festem Kalihydrat erhitzt es sich unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Die über festes Kalihydrat destillierte Flüssigkeit siedet zwischen  $120$  und  $130^\circ$ ; es bildete sich  $C_3H_4ClBr$ , das jedoch nicht rein erhalten wird, da die Abspaltung der Bromwasserstoffsäure weiter zu gehen scheint. Offenbar siedet das Bromür des gechlorten Allyls  $C_3H_4ClBr$  über  $125^\circ$  und stimmt darin mit der gleich zusammengesetzten Glycidverbindung überein, die Reboul aus dem Bromchlorhydrin des Glycerins erhalten hat.

Es zeigt sich somit durchgehends, daß das Allylchlorid und seine Derivate um  $21$  bis  $25^\circ$  höher siedend, als das gechlorte Propylen und seine Verbindungen :

(1) Jahresber. f. 1860, 461. — (2) Jahresber. f. 1857, 476.

Formel :	Derivate des Chlorallyls siedend bei :	Derivate des gechlorten Propylens siedend bei :	Differenz :
$C_3H_5Cl$	Chlorallyl 44°,5	gechlort. Propylen 23°,5	21°
$C_3H_5Cl_2$	Chlorpropylen 96°	Methylchloracetol 73°	23°
$C_3H_5ClBr_2$	— 195°	— 170°	25°
$C_3H_5ClBr$	— 126°(?)	— 105°	21°

Benzol.

E. Jungfleisch (1) hat ausführliche Untersuchungen über die Chlorsubstitutionsproducte und einige Additionsproducte des Benzols veröffentlicht, woraus er schon früher (2) einige Resultate mitgetheilt hatte.

Die Substitutionsproducte stellte Er durch Einleiten von Chlorgas in mit Jod versetztes käufliches krystallisirbares Benzol dar, wobei Anfangs gelinde erwärmt werden muß, worauf die weitere Einwirkung von selbst stattfindet. Zunächst bildet sich Monochlorbenzol, später tritt Dichlorbenzol auf, wobei die Masse beim Erkalten erstarrt; bei fortgesetztem Einleiten von Chlor verflüssigt sie sich wieder, unter Bildung von Trichlorbenzol, endlich wird sie wieder fest und man muß stärker erhitzen, um das entstandene Tetrachlorbenzol zu schmelzen; hat sich endlich wesentlich Pentachlorbenzol gebildet, so schmilzt das Product wieder leichter; es ist schwierig, Hexachlorbenzol auf diese Weise zu erhalten, da die Masse stark erhitzt werden muß, wobei Jod und Chlorjod sich verflüchtigen. Inzwischen werden immer gleichzeitig alle verschiedenen Substitutionsproducte gebildet, doch ist immer *eines* vorherrschend vorhanden. Das Gemenge enthält auch Jodsubstitutionsproducte in geringer Menge, die dem Sonnenlicht ausgesetzt, oder bei der Destillation, unter Freiwerden von Jod zersetzt werden, worauf man mit Kalihydrat das Jod entfernen kann.

(1) Ausführl. in Ann. chim. phys. [4] XV, 186 bis 329. — (2) Jahresber. f. 1867, 36; f. 1866, 550; f. 1865, 517.

Das *Monochlorbenzol*,  $C_6H_5Cl$ , dessen Darstellung schon Benzol. früher (1) ausführlich beschrieben wurde, unterliegt zuletzt noch einer Behandlung, indem es in einer Kältemischung auf  $-35^\circ$  abgekühlt und bei dieser Temperatur filtrirt wird.

Es siedet constant bei  $138^\circ$  und erstarrt erst bei  $-50$  bis  $-60^\circ$  zu einer harten Krystallmasse, die bei etwa  $-40^\circ$  schmilzt. Sein specif. Gew. ist 1,1293 bei  $0^\circ$ , sein Ausdehnungscoefficient 0,00116.

Mit diesem Monochlorbenzol ist das durch Behandlung von Phenol mit Phosphorchlorid darzustellende s. g. Phenylchlorid, welches Sokoloff (2) für verschieden von dem Monochlorbenzol erklärte, identisch, insofern es denselben Schmelzpunkt, Siedepunkt, dieselbe Dichtigkeit zeigt und bei Behandlung mit Salpetersäure die nämlichen Producte liefert wie dieses.

Wie bekannt wird das Monochlorbenzol weder von Kalihydrat, noch bei gewöhnlicher Temperatur von Kalium angegriffen; beim Erhitzen mit Natrium liefert es Diphenyl. Dieselbe Verbindung entsteht, neben anderen Producten, in grosser Menge, wenn Monochlorbenzol dampfförmig über rothglühendes Kupfer geleitet wird.

Giesst man Monochlorbenzol langsam in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure, so findet eine energische Einwirkung statt, wobei zwei isomere Nitroverbindungen entstehen, die man durch Behandlung mit kaltem Weingeist von einander trennt.

Die als  $\alpha$ -Monochlornitrobenzol bezeichnete, in kaltem Weingeist schwer lösliche Verbindung  $C_6H_4(N\Theta_2)Cl$  bildet lange Krystallblätter, die von einem rhombischen Prisma von etwa  $125^\circ 30'$  sich ableiten, bei  $83^\circ$  schmelzen und nach dem Erstarren ein specif. Gew. von 1,380 bei

(1) Jahresber. f. 1865, 517. — (2) Jahresber. f. 1865, 517 und 1866, 551.

Benzol.

22° zeigen. Sein Geruch erinnert an den der bitteren Mandeln und der Tonkabohnen. Es siedet unzersetzt bei 242° (bei 761 MM. Druck). Kochender Weingeist, sowie Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und heiße Salpetersäure lösen es leicht. Wässrige Kalilauge greift es nicht an, aber alkoholische Kalilauge wirkt lebhaft, indem wahrscheinlich gechlortes Azoxybenzol entsteht. Concentrirte Schwefelsäure löst es leicht und färbt sich beim Kochen damit, unter lebhafter Einwirkung und Entwicklung von schwefliger Säure, braunroth. Bei niederer Temperatur entsteht *Chlornitrobenzolsulfosäure*.

Durch Zinn und Salzsäure wird das  $\alpha$ -Monochlornitrobenzol in *Monochloranilin*,  $C_6H_5ClN$ , verwandelt, das, wie schon Sokoloff gefunden, mit der von Hofmann aus Chlorisatin dargestellten Verbindung identisch zu sein scheint. Die von Hofmann als reguläre Octaëder bezeichnete Krystallform ist nach der Bestimmung von Des Cloizeaux ein gerad-rhombisches Octaëder mit den Winkeln  $P:P = 117^\circ 15'$  und  $112^\circ 20'$ . Rauchende Salpetersäure verändert das Monochlornitrobenzol nicht, ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt es sogleich in  $\alpha$ -Monochlorbinitrobenzol.

$\beta$ -Monochlornitrobenzol, die in kaltem Alkohol leicht lösliche Modification, wird durch Auflösen in wenig sehr kaltem Weingeist und Ausfällen mit Wasser gereinigt. Es erstarrt in einer Kältemischung. Wird es in Eiswasser gestellt und mit einigen Fragmenten des krystallinisch erstarrten Theiles versetzt, so krystallisirt es und man kann dann den flüssig gebliebenen Antheil abgießen. Der krystallinisch abgeschiedene Theil wird derselben Behandlung wiederholt unterworfen, in wenig Weingeist gelöst und nach dem Erkalten wieder durch Berührung mit einem Krystall derselben Modification zum Erstarren gebracht, wodurch er zuletzt in schönen Nadeln krystallisirt erhalten wird, die büschelförmig vereinigt sind. Sie sind perlmutterglänzend, kaum gelblich gefärbt, von angenehmem,

an Tonkabohnen oder Steinklee erinnerndem Geruch. Es schmilzt (1) bei  $15^{\circ}$ , sein Siedepunkt liegt nahe bei  $243^{\circ}$ , sein specif. Gew. ist 1,368 bei  $22^{\circ}$ . Mit Weingeist lässt es sich in geschmolzenem Zustande in jedem Verhältniss mischen; Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und verdünnte Salpetersäure lösen es leicht. Gegen Kalihydrat verhält es sich ähnlich wie die erste Modification; rauchende Salpetersäure wirkt, namentlich beim Kochen, ziemlich leicht darauf ein, und führt es in  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Monochlorbinitrobenzol* über. Ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure wirkt explosionsartig ein. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich ähnlich wie die  $\alpha$ -Modification. Durch Zinn und Salzsäure wird es leicht zu  $\beta$ -Monochloranilin reducirt, das als eine in niederer Temperatur nicht erstarrende Flüssigkeit (2) erhalten wird.

$\alpha$ -Monochlorbinitrobenzol,  $C_6H_5Cl(NO_2)_2$ , wird leicht aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Monochlornitrobenzol oder direct aus Monochlorbenzol durch Behandlung mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure in der Wärme, und durch Ausfällen mit Wasser erhalten, und durch Umkrystallisationen aus Weingeist, besser noch aus kochendem Aether gereinigt.

Es bildet grofse, durchsichtige, kaum hellgelb gefärbte Krystalle, nach Des Cloizeaux gradrhombische Prismen von  $102^{\circ}5'$ . Es riecht wenig bei gewöhnlicher Temperatur, aber in der Wärme entwickelt es scharfe, sehr angreifende Dämpfe. Sein specif. Gew. ist 1,697 bei  $22^{\circ}$ ; es schmilzt bei  $50^{\circ}$  und siedet bei  $315^{\circ}$  unter schwacher Zersetzung. In Wasser ist es unlöslich und kalter Weingeist löst es nur sehr wenig; aber kochender Weingeist, sowie Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen es

(1) Sokoloff, sowie Lesimple (J. pr. Chem. CIII, 365) erhielten diese Modification auch schon, doch nur als Oel (über  $0^{\circ}$ ). — (2) Vgl. Jahresber. f. 1863, 424 und f. 1866, 552.



**Benzol.** reichlich. Auch rauchende Salpetersäure löst es unverändert auf. Concentrirte Schwefelsäure vereinigt sich beim Erwärmen damit zu einer Sulfosäure. Alkoholische Kalilauge greift es ähnlich wie das Nitrobenzol an. Durch Zinn und Salzsäure wird es in Nitrochloranilin verwandelt, das in schönen Krystallen erhalten wird (abgeleitet von einem gradrhombischen Prisma von  $109^{\circ}24'$ ), bei  $89^{\circ}$  schmilzt und nicht unzersetzt flüchtig ist.

*$\beta$ -Monochlorbinitrobenzol* wird nur schwierig aus  *$\beta$ -Monochlornitrobenzol* durch Erhitzen mit Salpetersäure erhalten. Man fällt es mit Wasser aus, wäscht es mit Wasser, dann mit kochendem Weingeist aus und läßt es aus seiner Lösung in kaltem Aether auskrystallisiren. Nach Messungen von Des Cloizeaux ist seine Krystallform ähnlich der der  $\alpha$ -Modification, doch zeigen sich bestimmte Unterschiede. Die Grundform ist ein gradrhombisches Prisma von  $100^{\circ}18'$ . Die Krystalle sind schwach gelblich gefärbt, äußerst spröde; ihr specif. Gew. ist 1,6867 bei  $16^{\circ}5$ ; sie schmelzen bei  $43^{\circ}$  und ihr Siedepunkt liegt bei  $315^{\circ}$  (bei 0,762 MM. Druck). In kaltem Weingeist ist es kaum löslich, reichlicher in kochendem Weingeist. Aether, Benzol oder Schwefelkohlenstoff lösen es leichter, als die  $\alpha$ -Modification. Gegen Salpetersäure und alkoholische Kalilauge zeigt es das Verhalten der  $\alpha$ -Modification. Durch Zinn und Salzsäure reducirt, liefert es ein von dem  $\alpha$ -Monochlornitranilin verschiedenes  $\beta$ -Monochlornitranilin, das in gradrhombischen Prismen von  $110^{\circ}22'$  krystallisirt.

Sehr auffallend ist die Veränderung, welche die  $\beta$ -Modification erleidet, wenn sie mit der kleinsten Menge eines Krystalls der  $\alpha$ -Modification zusammengebracht wird. Die durchsichtigen Krystalle werden alsdann trüb und verwandeln sich dabei in die  $\alpha$ -Modification. Läßt man sie hierauf aus Aether oder Schwefelkohlenstoff krystallisiren, so erhält man sie genau in der Form der Krystalle der  $\alpha$ -Modification. Sie zeigen hierauf den Schmelzpunkt und die Löslichkeit derselben.

Umgekehrt gelingt es, doch schwieriger, die  $\alpha$ -Modification in die  $\beta$ -Modification umzuwandeln, indem man die geschmolzene  $\alpha$ -Modification plötzlich durch Eintauchen in eine Kältemischung zum Erstarren bringt, wobei sie in eine homogene durchscheinende Krystallmasse sich verwandelt. Dafs dieselbe aus der  $\beta$ -Modification bestehe, vermuthet Jungfleisch, weil sie leichter schmelzbar ist, als die ursprüngliche  $\alpha$ -Modification, sowie insofern sie in Berührung mit einem Krystall letzterer Modification sich von dem Berührungspunkt aus allmählig in eine trübe Krystallmasse verwandelt, welche jetzt aus Krystallen der beständigeren  $\alpha$ -Modification besteht.

Es bedarf indessen, auch nach Jungfleisch's Ansicht, noch weiterer Aufklärungen über diese so auffallenden Umwandlungen.

*Bicklorbenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ . Die Darstellungsweise dieses Körpers ist schon früher (1) ausführlich beschrieben worden. Die farblosen und durchsichtigen Krystalle gehören dem monoklinometrischen System an; der ebene Winkel der rhombischen Grundfläche ist  $43^\circ, 17'56''$ , die Neigung der Axe gegen diese Fläche beträgt  $46^\circ 30'$  (Des Cloix *et al.*). Es schmilzt bei  $53^\circ$  und siedet unzersetzt bei  $171^\circ$ . Sein spec. Gew. ist 1,4581 bei  $20^\circ, 5'$ ; 1,241 bei  $63^\circ$ ; 1,2062 bei  $93^\circ$  und 1,1366 bei  $161^\circ$ . Concentrirte Schwefelsäure, welche in der Kälte nicht einwirkt, verbindet sich damit bei längerer Einwirkung in der Wärme zu einer Sulfosäure. Rauchende Salpetersäure von 1,49 specif. Gew. löst es unter Wärmeentwicklung auf und verwandelt es in *Bicklornitrobenzol* (2),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{NO}_2)$ , das durch Wasser ausgefällt und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt wird. Aus Schwefelkohlenstoff erhält man es beim Verdunsten in durchsichtigen, schwach gelb gefärbten Krystallen des

(1) Jahresber. f. 1865, 518. — (2) Auch Lesimple (J. pr. Chem. CIII, 368) beschreibt diesen Körper von dem Schmelzpunkt  $55^\circ$ .

**Benzol.** triklinometrischen Systems, welche weich und biegsam sind. Es schmilzt bei  $54^{\circ},5$  und siedet bei  $266^{\circ}$ . Sein specif. Gew. ist 1,669 bei  $22^{\circ}$ . Kochender Weingeist, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform lösen es reichlich; kalter Weingeist löst wenig. Wässrige Kalilauge ist ohne Wirkung, alkoholische Kalilauge greift es lebhaft an, wahrscheinlich unter Bildung von Bichlorazoxybenzol. Concentrirte Schwefelsäure löst es leicht und vereinigt sich damit zu einer Sulfosäure, beim Kochen damit entwickelt es schweflige Säure. Durch Zinn und Salzsäure wird es in ein *Bichloranilin* verwandelt. Ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure verwandelt es nach stundenlangem Kochen in ein Gemenge zweier isomerer Verbindungen, die sich nur schwierig trennen lassen. Die eine als  $\alpha$ -*Bichlorbinitrobenzol*,  $C_6H_3Cl_2(NO_2)_2$ , bezeichnet, ist weniger löslich in Weingeist, als die  $\beta$ -Modification, und wird daher durch einfaches Umkrystallisiren aus Weingeist und Abwaschen damit rein erhalten. Es bildet perlmutterglänzende kleine Blättchen, die fast farblos, nur wenig gelblich gefärbt sind. Es riecht kaum bei gewöhnlicher Temperatur, doch entwickelt es beim Erwärmen einen stechenden, unerträglichen Geruch. Es schmilzt bei  $87^{\circ}$ , siedet bei  $312^{\circ}$  unter schwacher Zersetzung. Das spec. Gew. ist nach dem Schmelzen und Erstarren 1,7103 bei  $16^{\circ}$ . In kaltem Weingeist ist es fast unlöslich; in kochendem Weingeist löst es sich reichlicher, besonders aber in Aether, Schwefelkohlenstoff oder Benzol. Concentrirte Schwefelsäure vereinigt sich damit zu einer Sulfosäure, deren Barytsalz leicht krystallisirt. Alkoholische Kalilauge zerstört es leicht und unter Bildung krystallisirter Producte. Zinn und Salzsäure verwandeln es in *Bichlornitranilin*, welches Jungfleisch später genauer beschreiben will.

$\beta$ -*Bichlorbinitrobenzol*,  $C_6H_3Cl_2(NO_2)_2$ . Es ist in den weingeistigen Mutterlaugen des vorhergehenden Productes enthalten und wird daraus durch Abdampfen erhalten. Um

es von der  $\alpha$ -Modification vollständig zu befreien', kühlt man die heiße weingeistige Lösung des Rückstandes ab, wobei die  $\beta$ -Modification sich krystallinisch abscheidet, die  $\alpha$ -Modification aber ölarzig, so daß man sie mit der Mutterlange von den Krystallen abgießen kann. Zuletzt werden diese durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Es bildet fast farblose, gut ausgebildete Krystalle, schmilzt bei  $107^{\circ}$  und kocht bei  $318^{\circ}$  unter schwacher Zersetzung. In kaltem Weingeist ist es etwas leichter löslich als die  $\alpha$ -Modification, sonst verhält es sich gegen Lösungsmittel wie dieses. In seinem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, alkoholische Kalilauge, Zinn und Salzsäure gleicht es der  $\alpha$ -Modification.

*Trichlorbenzol*,  $C_6H_3Cl_3$ , ist schwierig und nur aus ganz reinem Benzol auf dem angegebenen Wege darzustellen. Am Besten verwendet man zu seiner Darstellung gereinigtes Bichlorbenzol, versetzt es mit Jod, leitet Chlor ein und trennt von Zeit zu Zeit den beim Erkalten flüssig bleibenden Antheil von den Krystallen, welche letztere weiter mit Chlor behandelt werden. Nach dem Waschen mit Wasser und kohlens. Natron unterwirft man das Product einer fractionirten Destillation und scheidet durch Abkühlen des Destillats die leicht krystallisirenden, höher und niedriger gechlorten Benzole ab. Durch weiter fortgesetzte fractionirte Destillationen erhält man endlich eine bei  $206^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, welche in Eiswasser abgekühlt und mit einem Krystallfragment zusammengebracht wird, das man durch stärkeres Abkühlen der Flüssigkeit in einer Kältemischung sich verschafft. Die Flüssigkeit in dem Eiswasser geht hierbei allmählig in Krystalle über, von denen man den flüssig bleibenden Antheil abgießt. Durch Wiederholung desselben Verfahrens erhält man zuletzt nur wenig von dem flüssig bleibenden Gemenge.

Es bildet große, wie es scheint, rhombische Krystalle, die farblos und durchsichtig sind und bei  $17^{\circ}$  schmelzen.

Benzol.

**Benzol.** Es siedet unzersetzt bei 206°. Es riecht ziemlich stark, aber nicht unangenehm. Sein specif. Gew. beträgt 1,5740 (Krystalle) bei 10°; 1,4658 [Flüssigkeit (1)] bei 10°; 1,4460 bei 26°; 1,4111 bei 56°; 1,2427 bei 196°, woraus sich der Ausdehnungscoefficient für den flüssigen Zustand auf 0,000989 berechnet. Vermengt mit dem bei 53° schmelzenden Bichlorbenzol zu gleichen Moleculen, kann es bis 10° abgekühlt werden, ohne daß sich Krystalle bilden, gegen 0° scheidet sich ein Theil des Bichlorbenzols ab und erst unter 0° gesteht Alles.

Es löst sich in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol auf. Es zeigt im Allgemeinen große Beständigkeit. Wässrige Kalilauge ist ohne Einwirkung, über Aetzbaryt löst es sich unzersetzt destilliren. Alkoholische Kalilauge entzieht ihm selbst bei starkem Erhitzen kein Chlor. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme auf und vereinigt sich damit, beim Erhitzen nahe auf den Siedepunkt, zu *Trichlorbenzolsulfosäure*,  $C_6H_3Cl_3SO_2$ , welche bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt und durch Vermischen mit Wasser aus der Schwefelsäurelösung niedergeschlagen wird. Rauchende Salpetersäure verwandelt die reine Verbindung unter Wärmeerzeugung rasch in Trichlornitrobenzol, während derselbe Körper im unreinen Zustand nur schwierig und nach langem Kochen mit Salpetersäure sich nitirt.

Jungfleisch hat auch das nach der Methode von Mitscherlich durch Zersetzung des Trichlorbenzotrichlorids mit alkoholischer Kalilauge dargestellte Trichlorbenzol näher untersucht. Er fand, daß dasselbe im ungereinigten Zustande Trichlorphenol enthält, und es gelang ihm, durch Abkühlung und durch Berührung mit einem Krystallfragment von reinem Trichlorbenzol ein bei 11° schmelzendes Präparat daraus darzustellen. Dieses nitirte sich

(1) im Zustand der Ueberschmelzung.

mit rauchender Salpetersäure ziemlich leicht und gab ein mit dem nach obigem Verfahren dargestellten Trichlornitrobenzol übereinstimmendes Product. Jungfleisch hält demnach Sein Trichlorbenzol für identisch mit dem nach Mitscherlich's Methode dargestellten Trichlorbenzol, wenn letzteres vollkommen von anderen Beimengungen befreit wird.

*Trichlornitrobenzol*,  $C_6H_3Cl_3(NO_2)$ , wurde schon von Lesimple (1) dargestellt, und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in schiefen rhombischen Prismen von  $105^{\circ}30'$ , deren Prismenflächen mit der Basis einen Winkel von  $63^{\circ}40'$  bilden. Es ist hellachswefelgelb gefärbt, schmilzt bei  $57^{\circ}$  zu einer gelben Flüssigkeit, die bei  $288^{\circ}$  ohne wesentliche Zersetzung siedet. Sein specif. Gew. ist 1,790 bei  $22^{\circ}$ . In der Kälte löst es sich nur wenig in Weingeist, reichlicher in der Wärme, besonders leicht aber in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Alkoholische Kalilauge wirkt lebhaft darauf ein; concentrirte Schwefelsäure hat in der Kälte keine Wirkung darauf, löst es aber in der Wärme unter Bildung einer Sulfosäure; beim Kochen damit entwickelt es unter dunkler Färbung schweflige Säure. Ein Gemenge von Salzsäure und Zinn verwandelt es in *Trichloranilin*. Dieses bildet ein krystallisiertes chlorwasserstoffsa. Salz und ein Platindoppelsalz, doch werden die Salze im Allgemeinen durch Wasser zersetzt.

Durch ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Trichlornitrobenzol, sowie das Trichlorbenzol unmittelbar, in *Trichlorbinitrobenzol* (2),  $C_6H_2Cl_3(NO_2)_2$ , verwandelt, wobei man einige Stunden nahe

(1) Jahresber. f. 1866, 553. — (2) In der Angabe der analytischen Resultate findet man einen auffallenden Irrthum. Der richtig aus dem erhaltenen Chlorsilber in zwei Analysen berechnete Chlorgehalt beträgt 10,2 pC., während der Chlorgehalt nach obiger Formel 39,2 pC. betragen würde. Diese Zahl 10,2 stimmt aber zufällig nahe mit der (eine Zeile tiefer stehenden) berechneten Stickstoffmenge 10,3 pC. überein.

**Benzol.** an den Kochpunkt der Mischung erhitzt. Nach dem Ausfällen mit Wasser wird mit verdünnter Kalilauge, welche sich schön gelb färbt, abgewaschen und aus Weingeist krystallisirt. Es bildet sechsseitige nadelförmige Prismen (aus Aether oft durchsichtige) von hellgelber Farbe, die bei  $103^{\circ},5$  schmelzen. Seine Dichtigkeit ist 1,850 bei  $25^{\circ}$ . Es siedet gegen  $335^{\circ}$  unter schwacher Zersetzung.

Alkohol löst es in der Kälte nicht, aber in der Wärme ist es darin, sowie auch in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether löslich. Alkoholische Kalilauge greift es heftig an; Zinn und Salzsäure führt es in *Nitrotrichloranilin* über, welches noch Salze bilden kann.

**Tetrachlorbenzol**,  $C_6H_2Cl_4$ . Durch fractionirte Destillation und Krystallisation aus einem heißen Gemenge von Weingeist und Benzol erhält man es rein. Aus Schwefelkohlenstoff erhält man es beim Verdunsten in schönen farblosen Krystallen des monoklinometrischen Systems. Sie riechen durchdringend unangenehm, schmelzen bei  $139^{\circ}$ . Ihr Siedepunkt liegt bei  $240^{\circ}$ . Das specif. Gew. beträgt 1,7344 bei  $10^{\circ}$ ; 1,4339 bei  $149^{\circ}$ ; 1,3958 bei  $179^{\circ}$  und 1,3281 bei  $230^{\circ}$ .

In kaltem Weingeist ist es unlöslich, in kochendem Weingeist nur wenig löslich. Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen es schon in der Kälte ziemlich reichlich, noch mehr in der Wärme. Alkoholische Kalilauge entzieht ihm selbst in der Hitze kein Chlor. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Wärme gelöst. Durch concentrirte Salpetersäure wird es, im Falle es rein ist, beim Kochen rasch gelöst und in *Tetrachlornitrobenzol* (1),  $C_6HCl_4(NO_2)$ , verwandelt; leichter noch wird dieses durch Behandlung mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten. Aus kochendem Weingeist um-

(1) Lesimple beschreibt diesen Körper (J. pr. Chem. CIII, 375) als in Nadeln krystallisirt, die bei 75 bis  $78^{\circ}$  schmelzen.

krystallisirt erhält man es in dicken gestreiften Nadeln; aus Schwefelkohlenstoff durch langsames Verdunsten erhalten, bildet es grofse durchsichtige und farblose Krystalle des triklinometrischen Systems. Es besitzt einen eigenthümlichen, wenig hervorstechenden Geruch. Es schmilzt bei  $99^{\circ}$  und kocht bei  $304^{\circ}$  unter wesentlicher Zersetzung. Specif. Gew. 1,744 bei  $25^{\circ}$ . In kaltem Weingeist löst es sich nicht, aber leicht in heifsem Weingeist, sowie in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. In concentrirter Schwefelsäure ist es in der Wärme etwas löslich. Durch Zinn und Salzsäure wird es in *Tetrachloranilin* verwandelt.

*Pentachlorbenzol*,  $C_6HCl_5$ , wird durch fortgesetzte Behandlung mit Chlorgas erhalten, wobei die Gegenwart niederer Substitutionsproducte, welche die Masse flüssig erhalten, vortheilhaft ist. Durch fractionirte Destillation werden die höher siedenden Theile für sich gewonnen und durch Krystallisationen aus Weingeist das darin unlösliche Perchlorbenzol getrennt. Man erhält es so in farblosen feinen Nadeln, die bei gewöhnlicher Temperatur schwach, den vorigen ähnlich, beim Erwärmen aber heftig riechen. Es schmilzt bei  $74^{\circ}$  und siedet ohne Zersetzung bei  $272^{\circ}$ . Sein specif. Gew. ist nach dem Schmelzen und Erstarren 1,8422 bei  $10^{\circ}$ , 1,8342 bei  $16,5^{\circ}$ , 1,6091 bei  $84^{\circ}$  (geschmolzen), 1,5732 bei  $114^{\circ}$  und 1,3824 bei  $261^{\circ}$ . In kaltem Weingeist ist es fast unlöslich, kochender Weingeist, sowie Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen es reichlich. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme in bemerklicher Menge. Rauchende Salpetersäure löst es beim Erhitzen und verwandelt es rasch in *Pentachlornitrobenzol*,  $C_6Cl_5(NO_2)$ , das sich beim Erkalten in schönen sechseitigen Krystallblättern abscheidet.\* Nach dem Waschen mit Wasser entzieht man durch kochende verdünnte Kalilauge braune Beimengungen und krystallisirt es aus Weingeist um. Man erhält es so in farblosen feinen glänzenden Nadeln, aus



**Benzol.** Schwefelkohlenstoff in großen schönen Tafeln des monoklinometrischen Systems. Es schmilzt bei  $146^{\circ}$  und kocht unter theilweiser Zersetzung bei  $328^{\circ}$ . Specif. Gew. 1,718 bei  $25^{\circ}$ . In kaltem Weingeist ist es unlöslich; kochender Weingeist, besonders mit Benzol vermischter, löst es gut, Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen es reichlich. Durch Zinn und Salzsäure wird es in *Pentachloranilin* verwandelt, das gut krystallisirt.

Das *Perchlorbenzol*,  $C_6Cl_6$ , welches nach demselben Verfahren darstellbar ist, wird doch noch leichter durch Behandlung des Gemenges der gechlorten Benzole mit Antimonchlorid (nach dem Verfahren von H. Müller) erhalten. Aus Schwefelkohlenstoff erhält man es in Prismen des rhombischen Systems krystallisirt. In der Kälte riecht es schwach, beim Erwärmen stark und unangenehm. Sein Schmelzpunkt wurde zu  $226^{\circ}$  bestimmt, sein Siedepunkt ist  $326$  (mit Quecksilberthermometer) oder  $332^{\circ}$  (mit Luftthermometer bestimmt). Sein specif. Gew. in flüssigem Zustande ist 1,569 bei  $236^{\circ}$ , 1,5191 bei  $266^{\circ}$ , 1,4624 bei  $306^{\circ}$ . In Weingeist ist es selbst in der Wärme unlöslich. 20 CC. einer gesättigten Lösung in Schwefelkohlenstoff enthalten bei  $13^{\circ}$  0,41 Grm. davon.

Genau damit übereinstimmend wurden die Eigenschaften des s. g. Chlorkohlenstoffs von Julin bei einer vergleichenden Untersuchung beider Körper von Berthelot und Jungfleisch (1) gefunden, zu welchem Resultat schon früher Basset (2) gelangt war. Berthelot und Jungfleisch stellten den Chlorkohlenstoff sowohl aus Benzol, als auch durch Zersetzung von Chloroform und Perchloräthylen  $C_2Cl_4$  in der Hitze dar. Namentlich überzeugten Sie sich, daß die auf letztere Art erhaltenen Präparate mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, je nach den Verhältnissen, entweder Benzol oder den gesättigten Kohlenwasserstoff  $C_6H_{14}$  gaben. Leitet man die Dämpfe des Chlorkoh-

(1) Ann. chim. phys. [4] XV, 330. — (2) Jahresber. f. 1867, 608.

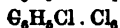
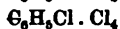
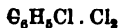
lenstoffs, mit einem Wasserstoffstrom gemengt, durch eine mit Bimsstein gefüllte, zum heftigen Rothglühen erhitzte Röhre, so erleidet derselbe eine theilweise Zersetzung und es tritt hierbei ein krystallisirter naphthalinartiger Körper auf, der durch Behandlung mit kaltem Weingeist, worin er löslich ist, von beigemengtem Hexachlorbenzol getrennt werden kann. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wird er in farblosen feinen langen Nadeln erhalten, die etwa bei 80° schmelzen. Sein Geruch erinnert an den des Naphtalins und den der rohen Pyrogallussäure. Er unterscheidet sich von allen bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffen.

E. Jungfleisch (1) macht über die Chloradditionsproducte des Benzols folgende Mittheilungen. Aus Benzol und Chlorgas entsteht unter sehr verschiedenen Bedingungen hauptsächlich das von Mitscherlich entdeckte Chlorid  $C_6H_5Cl$ . Nach dem Verfahren von Church (2), durch Einwirkung einer Mischung von chroms. Kali und Salzsäure auf Benzol, erhält man eine Reihe von Additionsproducten  $C_6H_5Cl_2$ ,  $C_6H_5Cl_3$  u. s. w. Jungfleisch giebt vorläufig nur an, daß diese Producte, bei der Destillation über Aetzkalk oder Baryt, mit den im Vorhergehenden beschriebenen gechlorten Benzolen identische Producte zu geben scheinen. Bringt man in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche im Sonnenlicht *Monochlorbenzol*, so findet eine lebhaft e Einwirkung unter Entwicklung von Wärme statt und indem sämtliches Chlor verschwindet, entsteht eine dicke ölige Flüssigkeit. Ist jedoch verhältnißmäßig mehr Chlor vorhanden, so entsteht auch Chlorwasserstoffsäure, wodurch das Stattfinden einer Substitution angezeigt wird und die ölige Flüssigkeit ist alsdann mit Krystallen durchsetzt. In beiden Fällen riecht das Product durchdringend,

Benzol.

(1) Ann. chim. phys. [4] XV, 291; Zeitschr. Chem. 1868, 484; Pharm. Centr. 1868, 583; Bull. soc. chim. [2] IX, 346. — (2) Jahresber. f. 1859, 454.

**Benzol.** moderig und haftend. War kein überschüssiges Chlor vorhanden, so sollen die Additionsproducte :



entstanden sein, war dagegen mehr Chlor zugegen, so soll 1 At. Chlor an die Stelle von 1 At. Wasserstoff in den vorhergehenden Producten eingetreten sein. Die Additionsproducte lassen sich nicht mit Bestimmtheit von einander trennen und nur aus den bei der Behandlung mit Kalihydrat daraus entstehenden Körpern ist die Annahme obiger Formeln begründet. Von allen Producten wurde nur der krystallinische Theil, durch Abtropfen der dicken ölartigen Flüssigkeit, Abwaschen mit kaltem Weingeist und wiederholte Krystallisationen aus Chloroform rein dargestellt. Seine Zusammensetzung ist durch die Formel  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_6$  ausgedrückt. Es krystallisirt in monoklinometrischen Prismen von  $112^\circ 30'$ , worin die Basis mit den Prismenflächen einen Winkel von  $108^\circ 35'$  bildet. Diese schmelzen noch nicht bei  $250^\circ$ , zersetzen sich aber schon unterhalb dieser Temperatur theilweise in Pentachlorbenzol und Salzsäure. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge liefert es neben Chlorkalium das oben beschriebene Pentachlorbenzol von  $74^\circ$  Schmelzpunkt. Es traten hierbei 31,1 pC. Chlor an das Kalium; nach der Gleichung :

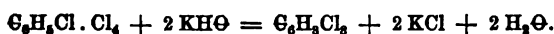


sollten 29,6 pC. Chlor austreten. Jungfleisch äußert die Vermuthung, daß dieser Körper mit dem von Otto (1) beschriebenen und als B bezeichneten Product der Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid identisch sein könne, obwohl Otto dessen Zusammensetzung durch die Formel

(1) Jahresber. f. 1866, 571.

$C_6H_5Cl$ , ausdrückte und auch in der Beschreibung der Benzol Eigenschaften wesentliche Abweichungen sich finden.

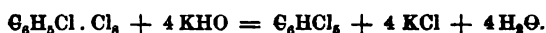
Das ölartige Gemenge, worin diese Krystalle vertheilt waren, wurde mit weingeistiger Kalilösung gelinde erwärmt, wobei eine heftige Wärmeentwicklung stattfindet; aus der braun gewordenen Flüssigkeit fällt hierauf durch Wasserzusatz ein Gemenge eines Oels mit Krystallen nieder, während die Lösung verschiedene Körper, worunter gechlorte Phenole, enthält. Durch fractionirte Destillation der obigen, mit Krystallen gemengten Flüssigkeit erhielt Jungfleisch eine Reihe gechlorter Benzole, welche im Allgemeinen mit den von Otto (1) dargestellten Chlorbenzolen identisch zu sein scheinen, doch weichen die Angaben in manchen Punkten von einander ab. Jungfleisch konnte folgende Producte von einander trennen. *Monochlorbenzol*, identisch mit dem obigen,  $C_6H_5Cl$ , um  $140^\circ$  siedend. *Bichlorbenzol*,  $C_6H_4Cl_2$ , um  $175^\circ$  siedend, schon unter  $0^\circ$  schmelzend, daher nur isomer mit der S. 347 beschriebenen Modification. *Trichlorbenzol*,  $C_6H_3Cl_3$ , in zwei Modificationen, deren *eine* mit der von Mitscherlich erhaltenen identisch ist, während die *andere* bei etwa  $60^\circ$  schmilzt und wahrscheinlich aus Monochlorbenzoltetrachlorid durch Einwirkung von Kalihydrat entstanden ist :



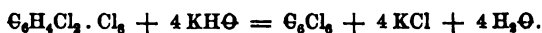
*Tetrachlorbenzol*,  $C_6H_2Cl_4$ , tritt in großer Menge dabei auf und wird aus der bei  $245$  bis  $250^\circ$  siedenden Fraction durch Krystallisation aus Weingeist in langen glänzenden Nadeln erhalten. Es schmilzt bei  $35^\circ$  und siedet bei  $253^\circ$  und ist demnach verschieden von der S. 352 beschriebenen Modification. In kochendem Weingeist ist es leicht löslich. *Pentachlorbenzol*,  $C_6HCl_5$ , tritt hierbei in reichlichster Menge auf und ist in der bei etwa  $270^\circ$  übergelenden Portion enthalten. Es besteht diese aber aus einem Gemenge

(1) Jahresber. f. 1866, 572.

**Benzol.** zweier isomeren Modificationen, die sich durch kochenden Weingeist von einander trennen lassen. Der darin lösliche Theil ist mit der früher beschriebenen Modification identisch. Der ungelöst bleibende Theil wird durch Umkrystallisationen aus einer kochenden Mischung von Weingeist und Benzol rein erhalten. Er bildet feine seideglänzende Nadeln, die rasch erhitzt bei 175° schmelzen, nach dem Erstarren aber den Schmelzpunkt von 198° zeigen, und auch bei nur wenig niedriger Temperatur wieder erstarren. In kaltem Weingeist oder Aether ist er fast unlöslich. Die Entstehung dieser Modification erklärt Jungfleisch durch die Annahme eines Monochlorbenzoloctochlorids, welches mit Kalihydrat sich in folgender Weise umsetzt :



Die erste Modification aber entsteht aus dem S. 356 beschriebenen *Bichlorbenzolhexachlorid*. Unter den Producten der Einwirkung von Kalihydrat fand sich auch stets Hexachlorbenzol, identisch mit dem oben beschriebenen, welches nach Jungfleisch's Annahme aus einem Bichlorbenzoloctochlorid nach folgender Gleichung entstanden sein könnte :



Die Existenz zweier Modificationen von Pentachlorbenzol steht mit der von Kekulé (1) angenommenen Structur des Benzols im Widerspruch, bedarf aber wohl noch sicheren Nachweises.

Lesimple (2) hat aus dem Dichlorbenzol, durch Auflösen in heißer rauchender Schwefelsäure, *Dichlorbenzolsulfosäure* dargestellt, die sich schon beim Erkalten krystallinisch abscheidet. Nach Zusatz von Wasser und dem Sättigen mit kohlens. Blei wurde zur Krystallisation ver-

(1) Jahresber. f. 1865, 286. — (2) J. pr. Chem. CIII, 371; Zeitschr. Chem. 1868, 225; Bull. soc. chim. [2] X, 266.

dampft und aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff die Säure für sich dargestellt. Sie bildet farblose rhombische Säulchen, erst über 100° schmelzend, in Wasser leicht löslich. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel :  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; sie verliert das Krystallwasser bei- nahe ganz über Schwefelsäure.

Das *Kalisalz*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{KSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in kleinen Säulchen oder Tafeln; es ist in Weingeist und Aether unlöslich. Auf 140° erhitzt verliert es das Krystallwasser. Das *Natronsalz*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{NaCl}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in glänzenden sechseitigen Tafeln, die bei 140° wasserfrei sind. Das *Ammoniakalsalz*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_4)\text{Cl}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Das *Barytsalz*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{BaCl}_2\text{SO}_3$ , krystallisirt wasserfrei in Blättchen, die bei 200° unter Zersetzung sich stark aufblähen. Das *Magnesiumsalz*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{MgCl}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , bildet verfilzte farblose Nadeln. Das *Bleisalz*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{PbCl}_2\text{SO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , bildet büschelförmig gruppirte Nadeln, zuweilen auch grofse Krystalle, die an der Luft verwittern. Das *Silbersalz*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{AgCl}_2\text{SO}_3$ , durch Auflösen von Silberoxyd in der Säure dargestellt, krystallisirt in grauweißen spiefsigen Nadeln.

M. Berthelot (1) ist es nun auch gelungen, die Darstellbarkeit der Homologen des Benzols aus einfacheren Kohlenwasserstoffen darzuthun. Wie beim Durchleiten von Aethylbenzol (Styrolhydrür) durch glühende Röhren etwas Methylbenzol (Toluol) entsteht (S. 376):



so läßt sich auch durch Einwirkung von freiem Wasserstoffgas auf Styrol eine gewisse Menge Toluol erhalten:



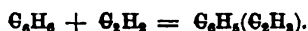
Außerdem liefs sich noch (zweifelhaft) Aethylbenzol und

(1) Compt. rend. LXVII, 846.

**Toluol.** bestimmt Dimethylbenzol (Xylol) nachweisen, welch' letzteres, wie Berthelot gefunden zu haben glaubt, in der Hitze durch moleculare Umlagerung aus ersterem entsteht. Ferner tritt hierbei auch Phenylacetylen auf (S. 410). — Umgekehrt läßt sich aus Toluol wieder Styrol erhalten, welche Umsetzung jedoch nicht direct, sondern in folgenden zwei Phasen erfolge :



und :

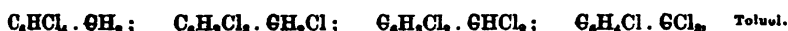


Ueber die isomeren *Dichlortoluole* ist nach einer vorläufigen Mittheilung von E. Neuhof früher (1) berichtet worden. Die später erschienene ausführliche Abhandlung (2) Neuhof's über denselben Gegenstand enthält namentlich in Betreff der Siedepunkte von ersterer abweichende, wahrscheinlich genauere Angaben, welche wir nachtragen. Der Siedepunkt des *Dichlortoluols*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{GH}_3$ , wird jetzt zu  $196^\circ$  angegeben, der des gechlorten Benzylchlorids,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , zu  $213$  bis  $214^\circ$ , der des *Bittermandelölchlorids* (Chlorobenzols), durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol dargestellt,  $204$  bis  $206^\circ$  (uncorrigirt). Es gab beim Erhitzen mit essigs. Silber auf  $130$  bis  $150^\circ$  *essigs. Benzoläther* (3),  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{GH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , der bei  $43$  bis  $44^\circ$  schmolz.

F. Beilstein und A. Kuhlberg (4) haben, nachdem Sie früher (5) die dreifach-gechlorten Toluole untersucht hatten, jetzt auch die höher gechlorten Toluole einer näheren Prüfung unterworfen.

I. Vierfach-gechlorte Toluole. Nach Ihrer Ansicht sind vier isomere Körper von der Formel  $\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_4$  möglich, nämlich :

(1) Jahresber. f. 1866, 597. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 319. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 469. — (4) Zeitschr. Chem. 1868, 276; ausführlicher Ann. Chem. Pharm. CL, 286; Bull. soc. chim. X, 40. — (5) Jahresber. f. 1867, 660.



welche sie durch Einwirkung von Chlor auf Toluol und gechlorte Toluole entweder bei Gegenwart von Jod oder in der Siedehitze dargestellt haben :

1) *Tetrachlortoluol*,  $\text{C}_6\text{HCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ist schon von Limplicht (1) beschrieben worden; es entsteht bei anhaltender Einwirkung von Chlor auf mit Jod versetztes Toluol, bis 100 Th. desselben um 150 Th. zugenommen haben. Sein Siedepunkt liegt bei  $271^\circ$ , der Schmelzpunkt bei  $91$  bis  $92^\circ$ . Rauchende Salpetersäure wirkt nur sehr langsam darauf ein.

2) *Trichlorbenzylchlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , entsteht leicht durch Behandlung von Trichlortoluol mit Chlor in der Siedehitze. Es ist eine bei  $273^\circ$  ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit, von 1,547 specif. Gew. bei  $23^\circ$ , welche mit essigs. Kali in alkoholischer Lösung leicht unter Abscheidung von Chlorkalium essigs. Trichlorbenzyl liefert.

3) *Dichlorbittermandelölchlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{HCl}$ , bildet sich aus Dichlortoluol bei Einwirkung von Chlor bei Siedehitze. Es ist eine bei  $257^\circ$  siedende Flüssigkeit von 1,518 specif. Gew. bei  $22^\circ$ , die beim Erhitzen mit Wasser über  $100^\circ$  Salzsäure und eine mit saurem schweflgs. Natron verbindbare Substanz, wahrscheinlich den Aldehyd der Dichlorbenzoësäure liefert. Durch Behandlung mit Chromsäure liefert sie *Paradichlorbenzoësäure*.

4) *Monochlorbenzotrichlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot 6\text{Cl}_2$ , wurde durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Benzotrichlorid erhalten. Es ist eine bei  $245^\circ$  siedende Flüssigkeit, die beim Erhitzen mit Wasser auf  $190^\circ$  vollständig in Salzsäure und Paramonochlorbenzoësäure zerfällt :



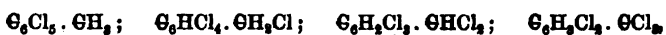
Identisch mit dieser Verbindung ist das aus Benzoylchlorid

(1) Jahresber. f. 1866, 595.



**Toluol.** durch Behandlung mit Phosphorchlorid von Limpricht (1) dargestellte *einfach*-gechlorte Chlorobenzol, *isomer* dagegen sind die von Kolbe und Lautemann (2), sowie von Carius und Kämmerer (3) erhaltenen Verbindungen, welche bei der Zersetzung mit erhitztem Wasser resp. Chlorsalzsäure und normale Chlorbenzoesäure gaben.

II. Fünffach-gechlorte Toluole. Von den *Fünffach-gechlorten* Toluolen nehmen Beilstein und Kuhlberg die Existenz von vier isomeren Modificationen an, nämlich :



welche sie sämmtlich dargestellt haben.

1) *Pentachlortoluol*,  $\text{C}_6\text{Cl}_5 \cdot \text{GH}_3$ , wird durch anhaltendes Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Toluol, wobei zuletzt erwärmt wird, dargestellt. Zuerst reinigt man durch fractionirte Destillation; das bei 300° Siedende wird durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff, worin Tetrachlortoluol leicht, Pentachlortoluol schwer löslich ist, und zuletzt durch Umkrystallisiren aus Benzol in glänzend weissen Krystallnadeln erhalten, die bei 218° schmelzen und bei 301° sieden. Kochende rauchende Salpetersäure ist ohne Einwirkung darauf.

2) *Tetrachlorbenzylchlorid*,  $\text{C}_6\text{HCl}_4 \cdot \text{GH}_2\text{Cl}$ , wird durch Behandlung von Tetrachlortoluol mit Chlorgas in der Siedehitze als eine bei 296 bis 297° unzersetzt siedende Flüssigkeit erhalten. Ihr specif. Gew. ist 1,634 bei 25°. Es tauscht leicht ein Chloratom bei der Behandlung mit essigs. Kali aus, indem essigs. Tetrachlorbenzyl entsteht.

3) *Trichlorbenzylalchlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{GHCl}_2$ , wurde durch Behandlung von Trichlortoluol mit Chlor in der Siedehitze als eine bei 280 bis 281° unzersetzt siedende Flüssigkeit von 1,607 specif. Gew. bei 22° erhalten. Es erstarrt unter 0° krystallinisch.

(1) Jahresber. f. 1865, 540 — (2) Jahresber. f. 1860, 290. —

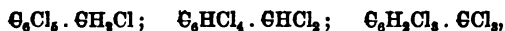
(3) Jahresber. f. 1864, 349.

4) *Dichlorbenzotrichlorid*,  $C_6H_3Cl_3 \cdot 6Cl_3$ , entsteht bei Einwirkung von Chlor auf Benzotrichlorid in der Siedehitze, so lange noch davon absorbiert wird. Es ist eine bei  $273^\circ$  ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit, von 1,587 spec. Gew. bei  $21^\circ$ , welche beim Erhitzen mit Wasser Paradichlorbenzoesäure liefert. Beim Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak verliert diese Substanz auch die beiden im Benzolkern befindlichen Chloratome, indem eine scheinbar der Formel  $C_7H_5N\Theta_3$  entsprechende, in Wasser wenig lösliche, gut krystallisirte Substanz entsteht. Erhitzt man es dagegen mit nicht zu viel wässerigem Ammoniak auf  $200^\circ$ , so entsteht Paradichlorbenzamid,  $C_6H_3Cl_2 \cdot \Theta\Theta \cdot NH_2$ .

Toluol.

Ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wirkt lebhaft darauf ein; durch Wasser wird eine Nitrosäure ausgefällt, welche nach dem Baryumgehalt ihres Barytsalzes für Monochlornitrobenzoesäure gehalten wurde.

III. Sechsfach-gechlorte Toluole. Ueber die sechsfach-gechlorten Toluole machen Beilstein und Kuhlberg folgende Mittheilungen. Sie unterscheiden folgende drei Körper :



welche Sie sämmtlich darstellten.

*Pentachlorbenzylchlorid*,  $C_6Cl_5 \cdot 6H_2Cl$ , wird am Besten aus mit Jod versetztem Benzylchlorid durch Einleiten von Chlor bereitet, hierauf mit Natron gewaschen und destillirt, das Destillat aber, nachdem jede Spur von freiem Jod durch abermalige Behandlung mit Natron entfernt ist, mit  $\frac{1}{10}$  seines Gewichts Antimonchlortür versetzt und unter Erwärmen Chlor eingeleitet. Wenn kein Chlor weiter aufgenommen wird, entfernt man das Antimonchlorid durch concentrirte Salzsäure, destillirt und krystallisirt zuletzt aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol.

Es bildet feine, blendend weisse Krystallnadeln, schmilzt bei  $103^\circ$  und siedet unzersetzt bei  $325$  bis  $327^\circ$ . In kochen-

**Toluol.** dem Weingeist ist es schwer löslich, in kaltem unlöslich; Aether löst es etwas reichlicher. Beim Erhitzen mit Weingeist und Kaliacetat giebt es Chlorkalium und Essigsäure-Pentachlorbenzyläther.

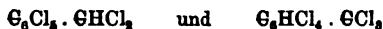
*Tetrachlorbenzylalchlorid*,  $C_6HCl_4 \cdot 6HCl_2$ , wurde durch Einleiten von Chlorgas in siedendes Tetrachlortoluol dargestellt, wodurch neben dieser Verbindung noch das Tetrachlorbenzotrichlorid entsteht, welche durch fractionirte Destillation, obgleich schwierig, zu trennen sind. Es ist eine bei 305 bis 306° siedende Flüssigkeit von 1,704 specif. Gew., die beim Erhitzen mit Wasser auf 250° Paratetrachlorbenzoesäure giebt.

*Trichlorbenzotrichlorid*,  $C_6H_2Cl_3 \cdot 6Cl_3$ , wurde durch Sättigen von kochendem Trichlortoluol mit Chlorgas in blendend weissen, sehr feinen Krystallen erhalten. Es schmilzt bei 82° und siedet bei 307 bis 308°. In Weingeist ist es ziemlich leicht löslich. Beim Erhitzen mit Wasser auf 250° zerfällt es fast vollständig in *Paratrichlorbenzoesäure* und Salzsäure:



Als Nebenproducte bei diesen letzten Darstellungen erhielten Beilstein und Kuhlberg krystallinische, aber relativ leichter flüchtige Körper, welche Sie zuerst als besondere Modificationen von Penta- und Hexachlortoluol beschrieben, die aber, wie Sie später (1) mittheilten, *Tetrachlorbenzol* und *Pentachlorbenzol* waren.

IV. Siebenfach-gechlorte Toluole. Von den Heptachlortoluolen stellten Beilstein und Kuhlberg die zwei ihrer Theorie nach einzig möglichen Repräsentanten:



dar.

*Pentachlorbenzylalchlorid*,  $C_6Cl_5 \cdot 6HCl_2$ , wurde durch langes Einleiten von Chlorgas in mit Jod versetztes Ben-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 529.

zylalchlorid,  $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ , erhalten, worauf mit Aetznatron gewaschen und nach Zusatz von Antimonchlorid auf's Neue Chlor bis zur Sättigung eingeleitet wurde. Durch Destillation wurde das Antimonchlorid entfernt und das zwischen  $310$  und  $340^\circ$  Uebergelende mit 80 procentigem Weingeist ausgekocht. Das Gelöste wurde wieder abgeschieden und fractionirt destillirt, wobei es zwischen  $332$  und  $335^\circ$  überging.

Toluol.

Es bildet blendend weisse, dreieckig zugespitzte Krystallblättchen, die bei  $109^\circ$  schmelzen. In kaltem Weingeist ist es wenig, leichter in kochendem löslich. Beim Erhitzen mit Wasser bleibt es selbst bei  $300^\circ$  unverändert.

*Tetrachlorbenzotrithlorid*,  $C_6HCl_4 \cdot CCl_3$ , entsteht, wie S. 364 angegeben, neben Tetrachlorbenzylalchlorid bei der Behandlung von kochendem Tetrachlortoluol mit Chlorgas. Das bei  $310$  bis  $320^\circ$  Uebergelende wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt.

Es bildet feine kurze Nadeln oder blendend weisse Blättchen, schmilzt bei  $104^\circ$  und siedet unzersetzt bei  $316^\circ$ . Beim Erhitzen mit Brom über  $200^\circ$  bleibt es unverändert. Mit Wasser über  $270^\circ$  erhitzt geht es langsam in Tetrachlorbenzoesäure und Salzsäure über. Es bleibt beim Destilliren mit Antimonchlorid unverändert.

Alle Versuche, in dem Toluol auch das letzte Atom Wasserstoff durch Chlor zu ersetzen, mislangen. Wie schon erwähnt, wurde öfters eine Verwandlung der Toluol-derivate in Benzolderivate beobachtet, namentlich auch, wenn Trichlorbenzotrithlorid mit dem 7- bis 8fachen Gewicht Antimonchlorid destillirt wird, wobei *Perchlorbenzol*,  $C_6Cl_6$ , auftritt. Als Schmelzpunkt desselben wurde  $221^\circ$ , als Siedepunkt  $310^\circ$  beobachtet. (Alle diese und die vorhergehenden Temperaturangaben sind direct beobachtet und nicht corrigirt.)

Unter der Bezeichnung *Cumol* hat man früher eine Anzahl isomerer Kohlenwasserstoffe von der Formel  $C_9H_{12}$  zusammengeworfen, deren genauere Unterscheidung erst

Trimethyl-  
benzol  
(Cumol).

Trimethyl-  
benzole  
(Cumol).

nach sorgfältigen Untersuchungen erfolgen kann. R. Fittig (1), dem man schon so vielfache Aufklärung in Betreff dieser Kohlenwasserstoffe verdankt, hat jetzt im Verein mit einigen seiner Schüler diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche als *Trimethylbenzole* bezeichnet werden können, einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Der gewöhnlich *Pseudocumol* genannte, zwischen 164 und 167° siedende Theil des Steinkohlentheeröls ist hiernach, wie unten näher gezeigt wird, ein Gemenge, welches neben viel Mesitylen verhältnißmäßig wenig von der Modification des Trimethylbenzols enthält, für welche Fittig den Namen *Pseudocumol* beibehält. R. Fittig und C. Laubinger haben zunächst in das s. g. Xylol des Steinkohlentheeröls, welches hauptsächlich aus Isoxylol besteht, wie dies früher von Fittig und Ernst (2) beschrieben wurde, 1 At. Methyl eingeführt und das hierdurch erhaltene Trimethylbenzol, das bei 166° siedet, näher untersucht. Dieses Pseudocumol giebt bei Behandlung mit kalter rauchender Salpetersäure starres *Mononitropseudocumol*,  $C_9H_{11}(N\Theta_2)$ . Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, stark lichtbrechenden langen Prismen, schmilzt bei 71° und färbt sich am Licht gelb. Es stimmt mit der früher von Schaper (3) beschriebenen Verbindung überein.

Es ist in kalter rauchender Salpetersäure unverändert löslich (wodurch es von dem Nitromesitylen sich unterscheidet), wird aber beim Kochen damit höher nitrirt. Durch Ausfällen mit Wasser nach längerem Kochen erhält man ein Gemenge von *Trinitropseudocumol*  $C_9H_9(N\Theta_2)_3$  und einem Oel, das wahrscheinlich zweifach-nitrirtes Pseudocumol ist, insofern es durch Behandlung mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure leicht in obige Trinitroverbindung übergeht. Das Trinitropseudocumol wird

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 257 bis 298; Zeitschr. Chem. 1868, 577; Chem. Centr. 1868, 856. — (2) Jahresber. f. 1865, 556. — (3) Jahresber. f. 1867, 699.

am leichtesten direct aus dem Pseudocumol erhalten, indem man es in ein kalt gehaltenes Gemenge von 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. rauchender Salpetersäure eintropft, wobei bald eine feste Krystallmasse sich abscheidet. Nach gelindem Erwärmen trägt man in kaltes Wasser ein und krystallisirt den Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser und kohlen. Natron aus Weingeist oder Benzol um. In ersterem ist es selbst in der Siedehitze sehr schwer löslich und scheidet sich daraus in feinen, sternförmig gruppirten harten und farblosen Nadeln ab. Leichter löst es sich in Toluol oder Benzol, namentlich in der Siedehitze. Es schmilzt constant bei  $185^{\circ}$ , und ist unzersetzt sublimirbar.

Trimethyl-  
benzole  
(Cumol).

Das Trinitropseudocumol wird durch Schwefelammonium leicht reducirt. Es wurde mit Weingeist und concentrirtem wässerigem Ammoniak übergossen, vier Stunden lang im Strom von Schwefelwasserstoffgas erwärmt und die tiefbraune Lösung im Wasserbad eingedampft, der Rückstand erst mit sehr verdünnter Salzsäure ausgezogen und zuletzt mit einer Mischung von 2 Vol. rauchender Salzsäure und 1 Vol. Wasser ausgekocht. Letztere Lösung schied schon auf Wasserzusatz einen reichlichen hellgelben Niederschlag ab, der in Weingeist gelöst wurde, aber nur wenige Krystalle von  $187^{\circ}$  Schmelzpunkt, hauptsächlich aber eine dunkle theerartige Masse lieferte. Fittig und Laubinger äufßern die Vermuthung, daß die Krystalle Dinitroamidopseudocumol,  $C_9H_9(NO_2)_2(NH_2)$ , seien. Der mit verdünnter Salzsäure zuerst erhaltene Auszug scheidet auf Zusatz von Ammoniak Nitroamidopseudocumol,  $C_9H_{10}(NO_2)(NH_2)$ , ab, das aus kochendem Wasser in gelben glänzenden Nadeln krystallisirt erhalten wurde. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, in Alkohol löst es sich leicht. Es schmilzt bei  $137^{\circ}$  und ist unzersetzt sublimirbar. Das *salzs. Salz* dieser Base  $C_9H_{10}(NO_2)(NH_2) \cdot HCl$  krystallisirt in fast farblosen, gut ausgebildeten quadratischen Tafeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Das *schwefels. Salz*

Trimethyl-  
benzole  
(Cumol).

$2 [\text{C}_9\text{H}_{10}(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)]\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt leicht in farblosen glänzenden Blättchen, die in der Kälte sehr wenig und auch in der Wärme schwer in Wasser löslich sind.

Obgleich zu diesen Versuchen reines Trinitropseudocumol verwendet wurde, enthält das zuletzt beschriebene Reductionsproduct doch nur 2 At. Stickstoff; vermuthlich war 1 At. Stickstoff als Ammoniak ausgetreten, wie dieß bei analogen Vorgängen schon öfters beobachtet wurde.

Von den Bromsubstitutionsproducten des Pseudocumols ist schon das *Monobrompseudocumol*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Br}$ , von Beilstein (1) und Kögler, sowie von Fittig (2) und Ernst beschrieben worden; es scheidet sich beim Eintropfen von Brom in Pseudocumol krystallinisch aus, verschwindet aber wieder auf Zufügen einer größeren Brommenge, wobei wahrscheinlich eine flüssige Dibromverbindung entsteht. Bei fortgesetztem Zusatz von Brom erstarrt die Masse dann abermals zu *Tribrompseudocumol*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_3$ , das in dünnen farblosen und *biegsamen* Nadeln krystallisirt, die bei 225 bis 226° schmelzen. Das isomere Tribrommesitylen zeigt fast genau den nämlichen Schmelzpunkt (224°) und ist auch sonst ihm sehr ähnlich; nur sind die Krystallnadeln *spröde*.

Das Pseudocumol wird von verdünnter Salpetersäure, z. B. einer Mischung von 1 Vol. Säure von 1,4 spec. Gewicht und 2 Vol. Wasser, beim Kochen leicht oxydirt; nach beendigter Einwirkung scheidet sich beim Erkalten eine Krystallmasse ab, welche wiederholt mit 3 bis 4 Vol. Wasser versetzt und damit gekocht wird, wobei mit den Wasserdämpfen zwei isomere einbasische Säuren überdestilliren, während eine zweibasische Säure und Nitrosäuren zurückbleiben. Die Destillate werden mit kohlensaurem Natron übersättigt und eingekocht (wobei beige-

(1) Jahresber. f. 1865, 559. — (2) Jahresber. f. 1865, 556.

mengtes Nitropseudocumol überdestillirt) und die concentrirte Lösung mit Salzsäure übersättigt. Das abgeschiedene Säuregemisch wird endlich noch zur Entfernung von Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure behandelt und hierauf in Kalksalze übergeführt, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser eine Trennung gestatten. Die Säure des leichter löslichen Kalksalzes wurde als Xylylsäure, die des schwerer löslichen Salzes als Paraxylylsäure bezeichnet. Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säuren wurden ebenfalls mit Zinn und Salzsäure behandelt und die ungelöst bleibende Säure in kohlensaurem Natron gelöst und mit Salzsäure wieder abgeschieden. Fittig und Laubinger nennen sie *Xylidinsäure*.

Trimethyl-  
benzole  
(Cumol).

Die *Xylylsäure* (1),  $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \begin{pmatrix} CH_3 \\ CH_3 \\ C_6H_5 \end{pmatrix}$ , krystalli-

sirt aus Weingeist in farblosen monoklinometrischen Prismen, die bei 126° schmelzen. In kochendem Wasser schmilzt sie, löst sich hierauf und krystallisirt beim Erkalten großentheils wieder in Nadeln aus. In Weingeist ist sie, namentlich in der Siedehitze, viel leichter löslich.

Das *Kalksalz* (2) dieser Säure,  $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$ , krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, harten monoklinometrischen Prismen, die reichlich, aber nur langsam sich in Wasser lösen. Das *Barytsalz*,  $(C_9H_9O_2)_2Ba + 8H_2O$  (?), ist in Wasser sehr leicht löslich und hinterbleibt beim Ver-

(1) Als Xylylsäure von obiger Formel wurden früher beschrieben : 1) eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure von Beilstein und Kögler (Jahresber. f. 1865, 559); 2) eine bei 104° schmelzende Säure, welche bei weiterer Oxydation Insolinsäure liefern soll (Beilstein und Hirzel, Jahresber. f. 1866, 361); 3) eine bei 122° schmelzende Säure aus Bromxylo, Natrium und Kohlensäure (Kekulé, Jahresber. f. 1866, 360). Dagegen ist die von Schaper (Zeitschr. Chem. 1868, 546) kurz beschriebene Xylylsäure von 125° Schmelzpunkt, aus Pseudocumol dargestellt, identisch mit der obigen. — (2) Nach Schaper enthält dieses Salz 3 Mol. Krystallwasser.



Trimethyl-  
benzole  
(Cumol).

destillirten als strahlig-krystallinische Masse. Bei der Behandlung mit chroms. Kali und Schwefelsäure wird sie leicht und vollständig zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt, zuweilen konnte nebenbei die Bildung einer kleinen Menge von Xylidinsäure nachgewiesen werden.

*Paraxylylsäure* (1),  $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ CO_2H \end{array} \right.$ , krystall-

sirt aus Weingeist in ziemlich grossen, concentrisch gruppirten, farblosen spiefsigen Prismen, die bei 163° schmelzen. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in siedendem sehr schwer löslich. Sie schmilzt nicht beim Kochen mit Wasser. In Weingeist ist sie sehr leicht löslich.

Ihr Kalksalz,  $(C_9H_9O_2)Ca + 3\frac{1}{2} H_2O$ , krystallisirt in weichen weissen Spießsen, oft zu Büscheln vereinigt, die sich beim Erwärmen mit Wasser rasch lösen. Das *Barytsalz*,  $(C_9H_9O_2)_2Ba + 4 H_2O$ , krystallisirt in büschel- oder sternförmig gruppirten, harten farblosen Nadeln. Es ist in Wasser zwar leichter löslich als das Kalksalz, aber schwerer löslich als der xyllys. Baryt. Die Paraxylylsäure giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure dieselbe Xylidinsäure, wie die Xyllysäure auch.

Die *Xylidinsäure*,  $C_9H_8O_4 = C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CO_2H \\ CO_2H \end{array} \right.$ , deren Dar-

stellung wir oben erwähnten, bildet eine weisse amorphe voluminöse Masse, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem Wasser sehr schwer löslich ist. In Weingeist ist sie, namentlich in der Wärme leicht löslich, und krystallisirt daraus beim Verdunsten in weissen körnig-krystallinischen Warzen. Sie schmilzt bei 280 bis 283° und sublimirt

(1) Fittig und Laubinger halten die früher (Jahresber. f. 1867, 701) als Lauroxylylsäure beschriebene Säure für identisch mit obiger Säure. Der niedriger (bei 155°) gefundene Schmelzpunkt könne von einer Beimengung von Xyllysäure herrühren.

leicht (namentlich in einem Strom trockener Kohlensäure) in farblosen harten Nadeln (Schmelzpunkt derselben 291°).

Trimethyl-  
benzole  
(Cumol).

Das *Kalksalz*,  $C_9H_6O_4Ca$ , bildet undeutliche weiße Schuppen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Diese enthalten Krystallwasser, das sie schon über Schwefelsäure verlieren. Das *Barytsalz*,  $C_9H_6O_4Ba$ , bleibt beim Verdunsten als strahlig-krystallinische Masse zurück. In Wasser ist es noch leichter löslich als das Kalksalz. Durch viel Weingeist wird es aus der concentrirten Lösung in farblosen Flocken gefällt. Das *Silbersalz* wird durch Fällung als flockiger weißer Niederschlag erhalten, der in heißem Wasser ziemlich löslich ist. Das Ammoniaksalz der Säure giebt mit Kupfervitriol einen hellblauen flockigen Niederschlag, mit Bleisalzen einen weißen flockigen, in viel Wasser löslichen Niederschlag, mit Zinkvitriol keinen Niederschlag.

Die Säure unterscheidet sich hiernach durch ihre Eigenschaften von der isomeren Uvitinsäure.

Die Entstehung zweier verschiedenen Monocarbonsäuren aus Pseudocumol, welche bei weiterer Oxydation dieselbe Dicarbonsäure geben, erklären F. und L. durch die Annahme, daß in diesem Kohlenwasserstoff 2 Methylatome mit gleicher Leichtigkeit oxydirbar seien, und somit bald das eine, bald das andere oxydirt werde, oder auch beide zugleich, in welchem Falle dieselbe Dicarbonsäure entstehen müsse.

R. Fittig, Ahrens und Mattheides haben früher (1) nachgewiesen, daß das synthetisch dargestellte Methyltoluol oder Dimethylbenzol mit dem gewöhnlich als *Xylol* bezeichneten Kohlenwasserstoff des Steinkohlentheeröls (jetzt *Isoxylol* benannt) nur isomer ist. In Gemeinschaft mit Paul Jannasch hat nun R. Fittig (2) dieses Methyltoluol durch weitere Einführung von 1 At. Me-

(1) Jahresber. f. 1867, 693. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLI, 283.

Trimethyl-  
benzole  
(Cumol).

thyl in ein Trimethylbenzol verwandelt und dabei gefunden, daß dieses mit dem Pseudocumol identisch ist. Das *Methyltoluol* wurde zunächst in Monobrommethyltoluol verwandelt, das hierbei als constant bei 204 bis 206° siedendes Oel von angenehm aromatischem Geruch erhalten wurde. Seine Verschiedenheit von dem Monobrom(iso)xylol wurde noch dadurch constatirt, daß es mit chroms. Kali und Schwefelsäure oxydirt eine bei 190 bis 192° schmelzende Säure liefert, während das Bromxylol eine zwar isomere, aber bei 205 bis 206° schmelzende Säure giebt (1).

Das Monobrommethyltoluol wurde durch Behandlung mit Methyljodid und Natrium in Dimethyltoluol oder Trimethylbenzol verwandelt, was ziemlich glatt verlief und eine gute Ausbeute an bei 166° siedendem Kohlenwasserstoff lieferte.

Dieser Kohlenwasserstoff zeigte in seinem Verhalten gegen Brom, sowie eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure keinen Unterschied von dem oben beschriebenen Pseudocumol. Ebenso lieferte er beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure ein Gemenge von Xylylsäure und Paraxylylsäure, die in Betreff ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften mit den Säuren aus Pseudocumol genau übereinstimmend gefunden wurden. Die hierbei entstehende Dicarbonsäure wurde dagegen nicht ganz rein erhalten. Fittig und Jannasch erklären die zunächst auffallende Thatsache, daß Isoxylol und Methyltoluol durch Einführung eines weiteren Methylatoms dasselbe Trimethylbenzol (Pseudocumol) liefern, durch die Annahme, daß das Isoxylol die Methylatome an den Kohlenstoffatomen 1, 3; das Methyltoluol solche an 1, 4, das Pseudocumol aber an 1, 3, 4 enthalte (wenn man das Benzol als geschlossene Kette betrachtet und die Kohlenstoffatome desselben von links nach rechts mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 bezeichnet).

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 696.

R. Fittig hat ferner gemeinsam, mit B. Wackenroder (1), eine wiederholte Untersuchung des s. g. Cumols aus Steinkohlentheeröl (des bei 164 bis 167° destillirenden Theils) mitgetheilt, woraus hervorgeht, daß es aus einem Gemenge von Pseudocumol, mit sehr viel, häufig selbst vorwiegend Mesitylen und noch anderen Kohlenwasserstoffen besteht. Die durch Einwirkung einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure daraus dargestellte Trinitroverbindung schmilzt bei 230°, läßt sich aber durch Behandlung mit Benzol in zwei Körper zerlegen; *zuerst* krystallisirt daraus Trinitromesitylen, bei 232° schmelzend, hierauf folgt das oben beschriebene Trinitropseudocumol, bei 185° schmelzend, und zuletzt scheidet sich eine noch leichter schmelzende Trinitroverbindung ab. Die Identität der zwei ersten Verbindungen mit den aus Mesitylen und Pseudocumol dargestellten Nitroverbindungen wurde, außer durch die Uebereinstimmung ihrer physikalischen Eigenschaften, auch noch durch ihr Verhalten gegen Schwefelammonium constatirt. Es ist hiernach aber auch erwiesen, daß bei der Destillation des Camphers mit Chlorzink ebenfalls Mesitylen auftritt; denn die aus dem bei 164 bis 167° siedenden Theil des Destillats dargestellte Trinitroverbindung (2) stimmt genau mit dem Trinitromesitylen überein, und es bleibt hiernach unentschieden, ob überhaupt Pseudocumol darin vorhanden war.

Trimethyl-  
benzol.  
Mesitylen.

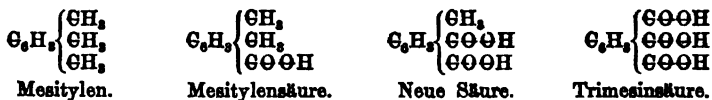
A. Baeyer (3) hat gefunden, daß beim Erhitzen der aus Brenztraubensäure entstandenen Uvitinsäure (4) mit Natronkalk Toluol sich bildet, und daß bei Oxydation derselben Trimesinsäure entsteht. Er hält hiernach die Uvitinsäure für identisch mit der Anfangs von Fittig als Mesidinsäure bezeichneten Säure, wie dieß später auch von Fittig nachgewiesen wurde. Baeyer hebt namentlich

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 292. — (2) Jahresber. f. 1867, 701. — (3) Zeitschr. Chem. 1868, 119. — (4) Jahresber. f. 1862, 302.

Trimethyl-  
benzole,  
Mesitylen.

hervor, daß in der Trimesinsäure und dem Mesitylen die Seitenketten symmetrisch an den Benzolkern angelagert sind, und mithin auch in der hierzu gehörenden Dicarbonsäure keine verschiedene Anlagerung denkbar ist (nach der von Kekulé angenommenen Structur des Benzols).

R. Fittig und E. v. Furtenbach (1) setzten die Untersuchungen über Oxydationsproducte des Mesitylens (2) fort. Um größere Quantitäten Trimesinsäure zu erhalten, oxydirten sie Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure, entfernten die Nitromesitylensäure mit Zinn und Salzsäure und filtrirten die ungelöste Säure ab. Diese Säure zeigte nach dem Reinigen bei der Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure ein von der Mesitylensäure abweichendes Verhalten, sie oxydirte sich viel weniger rasch. Die so erhaltene Trimesinsäure wurde mit Chlorbaryum ausgefällt, das Filtrat schied mit Salzsäure noch eine in Wasser fast unlösliche Säure ab, der Mesitylensäure sehr ähnlich, aber nicht mit den Wasserdämpfen flüchtig. Die Untersuchung ergab, daß sie zwischen Mesitylensäure und Trimesinsäure in der Mitte steht :



Diese Säure nannten Sie „*Mesidinsäure*“, ziehen jedoch nun, da ihre Identität mit der von Finckh (3) aus Brenztraubensäure erhaltenen *Uvitinsäure* erwiesen ist, letztere Bezeichnung vor. Die Uvitinsäure bildet sich direct bei Oxydation von Mesitylen mit Salpetersäure und wird von der Mesitylensäure durch Destillation mit Wasser getrennt, wobei nur Mesitylensäure übergeht. Die rückständige Flüssigkeit scheidet die Uvitinsäure aus. Sie scheidet sich aus sie-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 292; vorläufige Mitth. Zeitschr. Chem. 1868, 1. — (2) Jahresber. f. 1866, 610. — (3) Jahresber. f. 1862, 302.

Trimethyl-  
benzol.  
Mesitylen.

dendem Wasser in feinen verästelten Nadeln aus; weniger gut krystallisirt sie aus Alkohol, aus dem sie auch durch Wasser als Krystallpulver ausgeschieden werden kann. Sie schmilzt zwischen 287 und 288°, erstarrt aber schon bei 286° wieder krystallinisch und sublimirt in höherer Temperatur, ohne sich zu schwärzen. Sie hat die Formel  $C_9H_6O_4$ . *Uvitins. Baryt*,  $BaC_9H_6O_4 + H_2O$ , krystallisirt aus Wasser in weißen blumenkohlartigen Massen. *Uvitins. Kalk*,  $CaC_9H_6O_4$ , bildet kleine silberglänzende Krystalle, die in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich sind. *Uvitins. Kali*,  $K_2C_9H_6O_4$ , krystallisirt aus Alkohol in hübschen durchsichtigen Krystallen, die sich in Wasser sehr leicht lösen. *Uvitins. Silber*,  $Ag_2C_9H_6O_4$ , fällt beim Vermischen einer Lösung eines uvitins. Salzes mit salpeters. Silber als weißer flockiger Niederschlag aus, der aus siedendem Wasser in farblosen verästelten Krystallgruppen erhalten werden kann. *Uvitins. Kupfer*,  $CuC_9H_6O_4$ ; das Blei-, Eisen- und Zinksalz sind in kaltem Wasser unlösliche Niederschläge, das Kupfersalz hellblau, das Eisensalz hellbraun, die beiden anderen weiß. *Uvitins. Aethyläther*,  $(C_2H_5)_2C_9H_6O_4$ , wird erhalten durch Auflösen von Uvitinsäure in Alkohol und Einleiten von Salzsäure als krystallinisch erstarrendes Oel. Die Krystalle schmelzen bei 35°, erstarren nur schwierig, sind in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether und Alkohol. Die Uvitinsäure wird durch Oxydationsmittel in Trimesinsäure übergeführt, jedoch ihrer geringen Löslichkeit halber langsamer als Mesitylensäure. Von trimesins. Salzen wurden noch mehrere dargestellt. Das *neutrale trimesins. Natron*,  $Na_2C_9H_6O_6$ , ist in Wasser leicht löslich und wird durch Krystallisation in undeutlich krystallinischen Massen, durch Ausfällen mit Alkohol in farblosen voluminösen Flocken erhalten. Das saure *Natronsalz*,  $NaC_9H_6O_6$ , krystallisirt in glänzenden Blättchen, ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich, doch auch hier weniger als die freie Säure. *Saures trimesins. Kali* krystallisirt aus heißem Wasser in büschelförmig gruppirt-

Trimethyl-  
benzole.  
Mesitylen.

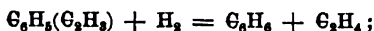
ten Nadeln  $K, C_9H_5O_6$ . Das saure Barytsalz,  $Ba(C_9H_5O_6)_2 + 4H_2O$ , scheidet sich aus verdünnter heisser Lösung von Trimesinsäure beim Zusatz von Chlorbaryum in haarfeinen langen glänzenden Nadeln ab. *Trimesins. Kalk*,  $Ca_3(C_9H_5O_6)_2 + H_2O$ , krystallisirt in farblosen Warzen. Das *Zinksalz*,  $Zn_3(C_9H_5O_6)_2 + 2H_2O$ , krystallisirt in harten glänzenden Prismen, die in heissem wie kaltem Wasser schwer löslich sind. *Trimesins. Eisenoxyd* ist ein amorpher hellbrauner Niederschlag. Das *Nickelsalz* krystallisirt in grünen, büschelförmig vereinigten Nadeln. Das *Kupfersalz* ist ein hellblauer, das *Bleisalz* ein weißer Niederschlag. Durch schwefels. Magnesia oder Mangan wird die Lösung des neutralen Natriumsalzes nicht getrübt. *Trimesins. Aethyläther*,  $(C_9H_5)_3, C_9H_5O_6$ , erhält man durch Auflösen der Trimesinsäure in absolutem Alkohol und Sättigen mit Salzsäuregas in zolllangen Prismen, die bei  $129^\circ$  schmelzen, sich in Wasser gar nicht, in siedendem Alkohol und Aether weniger lösen. — Beim Erhitzen der Trimesinsäure mit Kalk erhielten Sie aufer einem Gemenge organischer Säuren Benzol, das als Binitrobenzol bestimmt wurde.

Styrol.

M. Berthelot (1) setzte Seine Untersuchungen über Styrol und Styrolhydrür (Aethylbenzol) fort. Leitet man Aethylbenzoldampf durch eine mäßig rothglühende Porcellanröhre, so zersetzt es sich völlig. Es entsteht hauptsächlich Styrol :



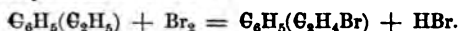
während das isomere Dimethylbenzol nur Spuren von Styrol liefert. Daneben bildet sich Benzol, dessen Entstehung Berthelot durch die gegenseitige Einwirkung von Styrol und Wasserstoffgas erklärt :



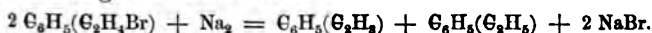
ferner wurde Methylbenzol (Toluol) erhalten (ungefähr  $\frac{1}{3}$

(1) Compt. rend. LXVII, 328, 394; Zeitschr. Chem. 1868, 588.

von dem Gewicht des Styrols) und in geringer Menge Dimethylbenzol. Wenigstens gab dieser Theil bei der Oxydation mit Chromsäure Terephtalsäure. Wie Berthelot später gefunden hat, tritt hierbei auch Phenylacetylen (S. 410) auf. — Auf nassem Wege erhält man Styrol aus Aethylbenzol mittelst des bromwasserstoffs. Styrols (Bromäthylbenzols), das sich bei Einwirkung von Brom auf siedendes Aethylbenzol bildet.:



Nebenbei bildet sich stets etwas bromirtes Aethylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{C}_2\text{H}_5)$ . Durch Entziehung des Bromwasserstoffs läßt sich aus dem Bromäthylbenzol Styrol erhalten. Läßt man es bei  $180^\circ$  auf essigs. oder benzoës. Alkalien wirken, so erhält man neben etwas Styrol (und Metastyrol) hauptsächlich das Acetat oder Benzoat des Styrolalkohols. — Ebenso erhält man Styrol neben Aethylbenzol durch die Einwirkung von Natrium:



Am Besten erhält man jedoch das Styrol durch die Einwirkung von wässerigem Kalihydrat bei  $180^\circ$ , wobei sich zuerst Metastyrol bildet:



Bei Destillation dieses Productes erhält man Styrol neben einem Oxydationsproduct (Styrolyläther,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$ ?). — Von der der Aethylenreihe entsprechenden Styrolreihe giebt Berthelot folgende kurze Notizen:

- 1) Styrol:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_3$ .
- 2) Bromid:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2$ .
- 3) Hydrür (Aethylbenzol):  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .
- 4) Hydrobromat:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$ . Letzteres ist eine schwere Flüssigkeit, siedend zwischen  $200$  und  $210^\circ$ . Es verliert leicht sein Brom durch doppelten Austausch.
- 5) Hydrojodat:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{J}$ . Schwere Flüssigkeit, erhalten durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf den Alkohol.



Styrol.

6) Styrol :  $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_4)]_n$ . Dickes Oel, über  $300^\circ$  flüchtig, erhalten durch Einwirkung von Natrium auf das Hydrobromat.

7) Benzoat :  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ . Krystallisirbar und ohne Zersetzung flüchtig.

8) Acetat :  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ . Flüssig, siedet gegen  $200^\circ$ .

9) Alkohol :  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ . Er ist eine Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch, dichter als Wasser; siedet gegen  $225^\circ$ .

Terpeninöl.

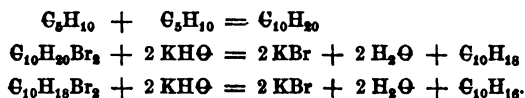
M. Berthelot (1) hat durch Behandlung mit Jodwasserstoff, wodurch Er aus Styrol,  $\text{C}_8\text{H}_8$ , und Naphtalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , die Hydrüre (2) darstellte, je nach den Bedingungen aus dem *Terpeninöl*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , folgende Hydrüre erhalten : 1) Camphenhydrür,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{H}_2)$ , entsprechend dem Hydrochlorat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{HCl})$ , ist eine Flüssigkeit, ungefähr vom Siedepunkt  $165^\circ$ ; sie wird in der Kälte von gewöhnlicher Schwefelsäure nicht angegriffen, löst sich in rauchender Salpetersäure ohne Oxydation, unter Bildung eines Nitrokörpers. Lauwarmer rauchende Schwefelsäure löst es unter Bildung einer in Wasser löslichen gepaarten Säure; mit Brom bildet es ein krystallinisches Derivat u. s. w. 2) Terpilenhydrür,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{H}_2)(\text{H}_2)$ , entsprechend dem Dihydrochlorat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(2\text{HCl})$ . Diefes ist eine bei  $170$  bis  $175^\circ$  siedende Flüssigkeit, schwer von dem vorigen zu trennen, in rauchender Schwefelsäure nur unvollständig löslich. Versetzt man das Gemenge mit Wasser, so scheidet sich ein klebriges Product (ein Polymeres?) von Camphergeruch aus. 3) Ein gesättigter Kohlenwasserstoff,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ , siedet zwischen  $155$  und  $160^\circ$ , widersteht den Einwirkungen von Brom, rauchender Schwefel- und Salpetersäure u. s. w. 4)  $\text{C}_8\text{H}_{12}$ , Amylwasserstoff, durch Spaltung entstanden (?). Diese Bildungen, wie die anderen Reactionen des Terpen-

tinöls, veranlassen Berthelot, es als ein Condensations-Terpentinöl.  
product des Methyläthylacetyls,  $C_2H_2[C_2H_4(CH_2)]$ , aufzu-  
fassen.

A. Bauer und E. Verson (1) haben durch Zer-  
setzung des aus Diamylen erhaltenen Rutylenbromids (2)  
mit alkoholischer Kalilösung eine bei 156 bis 160° siedende  
Flüssigkeit erhalten, deren Zusammensetzung so ziemlich  
mit der Formel  $C_{10}H_{16}$  übereinstimmt. Allein obgleich das  
Product zu wiederholten Malen fractionirt und sowohl mit  
ganz concentrirter Kalilauge, als auch mit Natrium in Röh-  
ren auf 200 bis 220° erhitzt wurde, gelang es doch nicht,  
ein reines Product zu erhalten. Die Reindarstellung ist  
überhaupt sehr schwierig. Erstens ist es nicht möglich, die  
letzten Spuren Brom zu entfernen; zweitens verbinden sich  
die Kohlenwasserstoffe Diamylen und auch Rutylen ebenso be-  
gierig mit dem Sauerstoff der Luft (3), wie das gewöhn-  
liche natürliche Terpentinöl; endlich werden auch bei der  
Einwirkung der *alkoholischen* Kalilauge nicht unbeträcht-  
liche Mengen von zusammengesetzten Aethern gebil-  
det. — Die Dampfdichtebestimmung ergab 4,32, für  
 $C_{10}H_{16}$  berechnet sich 4,70. Der Kohlenwasserstoff ist

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 52; Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.)  
LVIII, 1025. — (2) Jahresber. f. 1865, 511. — (3) Wenn man ganz  
reines, völlig neutrales Diamylen längere Zeit lose verkorkt stehen läßt,  
so wird der Geruch eigenthümlich ätherisch und terpeninartig, während  
die Innenfläche des Korks ebenfalls, wie bei Terpentinöl, gelblich-weiß  
gefärbt wird. Das so veränderte Diamylen hat keinen constanten Siede-  
punkt, reagirt stark sauer und wirkt bleichend. Es ist Sauerstoff hin-  
zugetreten und durch Schütteln mit kohlens. Kalk wurde ein lösliches  
Kalksalz, wohl essig. Kalk, erhalten, so daß bei der Oxydation an der  
Luft niedrige Glieder der Fettsäurereihe gebildet werden. Aehnlich wird  
auch das Diamylenoxyd durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft dick,  
gelblich, zeigt einen höheren Siedepunkt und reagirt sauer. Die Analyse  
des veränderten Diamylenoxyds, aus dem ein bei 180 bis 200° siedender  
Theil abgeschieden wurde, gab mit der Formel des Monacetats von Di-  
amylenoxyd  $\left. \begin{matrix} C_{10}H_{20} \\ H.C_2H_5O \end{matrix} \right\} O_2$  übereinstimmende Resultate.

Terpentinöl. völlig farblos und wasserhell, hat einen stark an Terpen-  
tinöl erinnernden Geruch, der besonders beim Stehen an  
der Luft hervortritt. Er brennt, angezündet, mit hell leuch-  
tender, rufsender Flamme. Läßt man zu der auf  $-17^{\circ}$   
abgekühlten Verbindung Brom tropfen, so verbinden sich  
die ersten Tropfen ohne Bromwasserstoffentwicklung; auf  
Zusatz einer größeren Menge erfolgt heftige Reaction un-  
ter Auftreten von Bromwasserstoff. Aehnlich, aber schwä-  
cher reagirt Jod. Salpetersäure wirkt heftig oxydirend,  
und in rauchender Schwefelsäure löst sich die Substanz  
unter starker Bräunung auf. Wässerige sowie gasförmige  
Salzsäure wirken schon in der Kälte ein und verbinden  
sich damit. — Bei mehrere Stunden langem Durchleiten  
von Salzsäuregas durch die bei  $10^{\circ}$  gehaltene Verbindung  
bräunte sich das Product stark. Die Flüssigkeit wurde mit  
Kali gewaschen, getrocknet und fractionirt. Die bei  $180$   
bis  $200^{\circ}$  übergelende Partie zersetzte sich unter Schwär-  
zung und starker Salzsäureentwicklung; bei etwa  $180^{\circ}$  de-  
stillirte ein fast ungefärbtes, nach Salzsäure riechendes Pro-  
duct, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel  
 $2(C_{10}H_{16}) + HCl$  entsprach. Die Versuche zur Darstellung  
einer Verbindung mit Wasser aus dem Kohlenwasserstoff  
gaben ein negatives Resultat. — Die Entstehung des  
neuen Kohlenwasserstoffs aus Amylen zeigen folgende Gle-  
ichungen :



Die Verfasser halten das Product für *Tereben* (1).

Die in dem Steinkohlentheeröl enthaltenen, schwerer als  
Cumol flüchtigen Kohlenwasserstoffe sind bis jetzt nur sehr  
unvollkommen bekannt. Berthelot (2) glaubt darin Sty-

(1) Jahresber. f. 1862, 457. — (2) Jahresber. f. 1867, 592.

rol, einen als *Cymol* bezeichneten, bei 180° siedenden Kohlenwasserstoff, Naphtalinhydrür  $C_{10}H_{10}$  (bei 205° siedend) und höher siedende feste Kohlenwasserstoffe nachgewiesen zu haben. N. Tawildarow (1) hat den bei 175 bis 195° übergehenden Theil einer Untersuchung unterworfen, die jedoch auch kein bestimmtes Resultat gab. Zuerst wurden durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure die darin löslichen Oele entfernt, der Rückstand mit Wasserdampf abgetrieben und fractionirt destillirt. Es zeigte sich jedoch kein constanter Siedepunkt, sondern die zwischen 172 und 190° destillirten und von 5 zu 5° aufgesammelten Portionen waren fast gleich groß. Die Zusammensetzung veränderte sich von 89,1 C und 11,1 H bis 87,5 C und 12,5 H, während das allgemeine Verhalten gegen Reagentien wesentlich unverändert blieb. Rauchende Salpetersäure verwandelte sie in schwere Oele. Brom erzeugte beim Erwärmen unter Entwicklung von Bromwasserstoff Krystalle, die aus Benzol umkrystallisirt weiß, stark glänzende Nadeln bildeten. Ihr Schmelzpunkt ist 227°. In Wasser und in Weingeist sind sie unlöslich, nicht unzersetzt flüchtig. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel  $C_9H_{13}Br_3$ . Tawildarow ist hiernach geneigt, die Zusammensetzung des Hauptbestandtheils des indifferenten Kohlenwasserstoffs  $C_9H_{14}$  anzunehmen, wonach derselbe dem Terpentinöl homolog wäre.

Terpentinöl.

Der bei 174° siedende Antheil gab bei Behandlung mit Salpetersäure eine der Toluylsäure gleichende Säure in geringer Menge.

Berthelot und Jungfleisch (2) haben das Perchlornaphtalin,  $C_{10}Cl_8$ , näher untersucht, hauptsächlich in der Absicht, es mit dem s. g. Chlorkohlenstoff von Julin (Perchlorbenzol) zu vergleichen. Sie stellten es dar durch

Naphtalin.

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 278. — (2) Ann. chim. phys. [4] XV, 331; Chem. Centr. 1868, 620; Zeitschr. Chem. 1868, 565.

Naphtalin.

Behandlung von Naphtalin mit Chlorgas und beendigten die Einwirkung unter Zusatz von Antimonchlorid. Das Product wurde sublimirt und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. In seinen Eigenschaften weicht es von dem von Laurent beschriebenen Perchlornaphtalin ab. Man erhält es in prächtigen Krystallen des geradrhombischen Systems, die bei  $135^{\circ}$  schmelzen. Es siedet unter schwacher Zersetzung bei  $403^{\circ}$  (mit dem Luftthermometer von Berthelot gemessen). 20 CC. seiner bei  $15^{\circ}$  gesättigten Lösung in Schwefelkohlenstoff enthalten 5,86 Grm. davon.

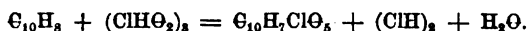
Beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickelt es violette Dämpfe. Mit Jodwasserstoffsäure liefert es beim Erhitzen dieselben Producte wie das Naphtalin. Leitet man es in Dampfform mit Wasserstoffgas durch eine glühende Röhre, so erhält man neben Naphtalin namentlich harzartige und gefärbte Producte, wie sie das Naphtalin unter denselben Umständen auch liefert.

Th. Hermann (1) untersuchte die Einwirkung von chloriger Säure auf Naphtalin. — Eine bei etwa  $80^{\circ}$  hergestellte Lösung von 128 Grm. Naphtalin in 600 Grm. reiner Schwefelsäure wurde mit 600 Grm. Wasser verdünnt und mit noch 128 Grm. Naphtalin gemischt, dann in sehr kleinen Portionen, etwa innerhalb fünf Tagen, 368 Grm. gepulvertes chlors. Kali eingetragen. Die Mischung färbt sich hierdurch sofort gelb, dann tief braun und bleibt braun bis gegen Ende der Reaction. Man muß das lose verschlossene Gefäß häufig bewegen; die Mischung erwärmt sich ziemlich stark, und es ist Sorge zu tragen, daß die Temperatur nicht über  $40^{\circ}$  steigt. Die gebildete chlorige Säure wirkt energisch auf das Naphtalin und es entweicht nur Kohlensäure in geringen Mengen.

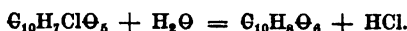
(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 63; vorläuf. Mitth. Zeitschr. Chem. 1868, 551.

Wenn etwa die Hälfte des chlors. Salzes eingetragen ist, scheidet sich saures schwefels. Kali aus, dessen Menge sich fortwährend vermehrt. Gleichzeitig werden ölige Massen gebildet, die theils oben auf schwimmen, theils sich zu Boden setzen. Nimmt endlich die Flüssigkeit wieder eine gelbrothe Farbe an, so erwärmt man gelinde oder läßt besser die Mischung unter häufigem Umschütteln mehrere Tage stehen. Im Gefäß zeigt sich dann grünes Chlorigsäuregas, und die Reaction ist vollendet, wenn dieß Gas wieder verschwunden ist. Die Mischung besteht aus einer klaren, beim Schütteln sich milchig trübenden Flüssigkeit, aus der sich die Krystalle des schwefels. Kali's nebst einer gelbrothen Masse von butterartiger Consistenz abgesetzt haben. — Man trennt die Flüssigkeit von der abgesetzten weichen Substanz und zieht letztere so lange mit warmem Wasser aus, bis keine saure Reaction mehr erfolgt. Diese sauren Flüssigkeiten nehmen beim Stehen allmählig eine tief dunkelbraune Farbe an. Sie werden wiederholt mit Aether ausgezogen, wodurch man gelbe, grün fluorescirende Lösungen erhält, die bei der Destillation braun werden. Es sind hierdurch die Producte der Hauptsache nach geschieden; dieselben sind: eine chlorhaltige Säure, Phtalsäure, das saure Kalisalz einer neuen Sulfosäure und Bichlornaphtalin. — Die chlorhaltige Säure erhält man, wenn man die erwähnten Aetherauszüge vom Aether befreit und mit Benzol auszieht. In der Lösung befindet sich außer der Säure noch eine dunkle harzige Substanz, die durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser leicht abgeschieden werden kann. Nach Entfernung des Benzols zieht man den Rückstand mit warmem Wasser aus und entfärbt die Lösung mit Thierkohle. Beim Verdunsten scheidet sich die chlorhaltige Säure in ölförmigen Tropfen ab; man löst in Benzol auf und läßt an der Luft verdunsten. Aus dem so erhaltenen Syrup scheiden sich bei längerem Stehen Krystalle von Phtalsäure ab, die durch Fällen mit essigs. Blei aus sehr verdünnter Lösung entfernt werden kann. Nach

Naphthalin. der Abscheidung des Blei's gewinnt man die chlorhaltige Säure durch Verdunsten von Neuem. Sie stellt über Schwefelsäure getrocknet eine etwas gefärbte Substanz dar. Wasser löst sie ziemlich leicht, Alkohol, Aether und Benzol lösen sie reichlich. Ihre Zusammensetzung ist  $C_{10}H_7ClO_6$ , und sie entsteht nach der Gleichung :



Die Leichtigkeit, mit welcher schon beim Kochen mit Wasser diese Säure ihr Chloratom gegen Hydroxyl austauscht, macht es schwer, sie in größerer Menge zu gewinnen, und gestattet nicht, Salze von ihr darzustellen. — Leichter noch als durch Wasser entsteht daraus durch Barythydrat eine neue Säure, *Dioxynaphtalinsäure*,  $C_{10}H_8O_6$  :



Aus dem erhaltenen Barytsalz läßt sich diese Säure leicht abscheiden. Sie ist dann noch nicht krystallisirbar, und um sie völlig rein zu gewinnen ist es nöthig, sie mehrmals in ein Salz, am Besten das saure Barytsalz, überzuführen und hieraus wieder abzuscheiden. — Zur Darstellung kann man zweckmäßig die wässerigen, noch nicht entfärbten Auszüge der chlorhaltigen Säure verwenden. Die Säure wird Anfangs als zähe Substanz erhalten, die jedoch nach einigem Stehen, besonders beim Reiben mit einem Glasstab, zu krystallisiren beginnt und innerhalb mehrerer Tage zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Nach der Bestimmung von Carius sind die Krystalle monoklinometrische Prismen mit nicht sehr starker Neigung; vorherrschend ist meistens  $\infty P \infty$ , wodurch sie tafelförmig erscheinen.

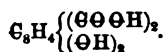
Die Dioxynaphtalinsäure löst sich ungemein leicht in Wasser, Weingeist oder Aether, in Benzol ist sie nicht löslich. Ihre Lösung reagirt stark sauer; sie treibt Kohlensäure aus. Beim Kochen der ammoniakalischen Lösung mit salpeters. Silber wird Silber reducirt. Mit Salpetersäure oxydirt liefert sie Phtalsäure. Beim Erhitzen der Säure wird sie schon unter  $100^\circ$  weich und schmilzt bei

etwa  $126^{\circ}$  zu einer Flüssigkeit, die erst bei einer viel niedrigeren Temperatur wieder erstarrt. Beim Erhitzen zwischen Uhrgläsern im Sandbade sublimirt, ohne Auftreten von Wasserdämpfen, eine in Wasser schwer lösliche Säure, und es bleibt eine braune Substanz zurück, die bei starkem Erhitzen, mit Hinterlassung von etwas Kohle, gelbe, stark riechende Dämpfe liefert, welche theils krystallinisch, theils als ölige Tropfen sich verdichten. Diese Zersetzung beginnt schon über  $150^{\circ}$ . Auch die Salze liefern bei raschem Erhitzen aromatisch riechende Dämpfe, und geben, besonders die Blei- und Kupfersalze, ein in schönen gelben Nadeln oder Blättchen krystallisirtes Sublimat einer in Wasser unlöslichen, in Aether und Alkohol schwer löslichen Substanz. — Die Dioxynaphtalinsäure,  $C_{10}H_8O_6$ , ist zweibasisch. Die meisten Salze derselben sind in heißem Wasser leicht löslich. Die sauren Salze werden leichter krystallisirt erhalten, als die neutralen. Essigs. Blei ruft in der kalten Lösung des neutralen Barytsalzes einen in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag hervor; Eisenchlorid verursacht eine gelbbraune Fällung, auch in saurer Lösung. Das *Kalisalz*,  $C_{10}H_6K_2O_6$ , stellt mikroskopische rhombische Säulchen dar und ist sehr zerfließlich. Es wird, aus der amorphen Säure dargestellt, nicht krystallinisch erhalten. Das *saure Kalisalz*,  $C_{10}H_7KO_6 + H_2O$ , bildet kugelig vereinigte Nadeln, oder, aus überschüssiger amorpher Säure krystallisirt, rhombische Prismen oder Pyramiden. Es verliert bei  $100^{\circ}$  sein Krystallwasser. — Das *Barytsalz*,  $C_{10}H_6BaO_6 + 3H_2O$ , scheidet sich bei Neutralisation der Säure mit Barytwasser nach der Concentration als ein Brei von rhombischen Säulchen aus. Bei  $110^{\circ}$  verliert es das Krystallwasser und bräunt sich bei etwa  $160^{\circ}$  unter Abgabe aromatischer Dämpfe. Das *saure Barytsalz*,  $Ba(C_{10}H_7O_6)_2$ , aus dem vorigen durch Zusatz der berechneten Säuremenge zu erhalten, krystallisirt in klinorhombischen, oft zwillingsförmig vereinigten Prismen; zuweilen



**Naphtalin.** bildet es auch erbsengroße Warzen, die aus concentrisch gruppirten Säulchen zusammengesetzt sind. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leichter löslich. — Erwärmt man die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure zum Verdunsten, so entweicht Ammoniak und scheint durch wiederholtes Eindampfen fast alles Ammoniak ausgetrieben zu werden. Beim Stehen scheidet sich aus der ammoniakhaltigen syrupförmigen Masse das *saure Ammoniaksalz* in Form feiner Nadeln aus. Neutralisirt man diese durch Umkrystallisiren gereinigte Salz mit Kalk- oder Barytwasser, so erhält man schön krystallisirende Doppelsalze. Zu ihrer Darstellung muß das krystallisirte Ammoniaksalz verwendet werden; sie werden nicht erhalten, wenn man eine Lösung der Säure zur einen Hälfte mit Ammoniak, zur anderen Hälfte mit Kalk- oder Barytwasser neutralisirt und verdunstet. Das *Ammoniak-Barytsalz*,  $\text{Ba} \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in vielflächigen monoklinometrischen Prismen. Das Krystallwasser entweicht nebst etwas Ammoniak bei  $120^\circ$ ; bei  $140^\circ$  findet Zersetzung statt. Das *Ammoniak-Kalksalz*,  $\text{Ca} \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_6)_2$ , erscheint in glänzenden klinorhombischen Säulchen. Das *Ammoniak-Kupfersalz*, aus dem Barytdoppelsalz erhalten, stellt blaue rhombische Prismen  $\text{Cu} \cdot (\text{NH}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_6)_2$  dar. — Durch Umsetzung des sauren Barytsalzes erhält man in mikroskopischen monoklinoëdrischen Säulchen, meist kugelig vereinigt, eine Verbindung von *neutralem* und *saurem Kupfersalz*,  $\text{Cu}_2\text{H}_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_6)_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Die hierbei freigewordene Säure findet sich in der Mutterlauge. Das Salz ist getrocknet ein hellblaues Pulver. Wird die Lösung des neutralen Barytsalzes mit schwefels. Kupfer versetzt, so entsteht ein schwer lösliches basisches und, wie es scheint, das leichter lösliche saure Kupfersalz. — Das *neutrale Bleisalz*,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{PbO}_6$ , ist ein weißer amorpher Niederschlag, der sich beim Auswaschen allmählig auflöst. Kocht man den frisch gefällten Niederschlag mit überschüssigem essigs. Blei, so bildet sich die schwer lösliche, krystallinische, ba-

sische Verbindung  $(C_{10}H_6PbO_6)_4 + PbH_2O_2 + 4H_2O$ , die Naphthalin. auch direct erhalten werden kann, wenn man eine heiße concentrirte Lösung der Säure mit überschüssigem essigs. Blei versetzt und kocht. Es sind monoklinometrische Täfelchen, die bei  $110^\circ$  das Krystallwasser abgeben und getrocknet ein glänzendes Pulver bilden. Löst man dieß Bleisalz mit Hülfe einiger Tropfen Salpetersäure in heißem Wasser auf und läßt erkalten, so erhält man monoklinometrische Säulen (häufig mit zugespitzten Endflächen) der Verbindung von saurem mit neutralem Bleisalz,  $Pb_7H_{10}(C_{10}H_6O_6)_{12} + 16H_2O$ . Es ist schwer löslich in Wasser und schmilzt beim Erhitzen schon unter  $100^\circ$  im Krystallwasser; bei  $110^\circ$  wird es völlig entwässert. — Läßt man Phosphorsuperchlorid auf das Kalisalz einwirken, so wird das Gemenge unter Erwärmung und Salzsäureabgabe flüssig, indem Phosphoroxychlorid und das Chlorid der Säure  $C_{10}H_6O_4Cl_2$  gebildet werden. Letzteres ist eine ölige Flüssigkeit und wird durch Wasser unter Rückbildung der Säure zersetzt. Das erhaltene Gemenge lieferte mit Alkohol erwärmt den Aether der Säure  $C_{10}H_6(C_2H_5)_2O_6$ , der nach Destillation des überschüssigen Alkohols, Waschen des Rückstandes mit Wasser und Ausziehen mit Aether als ziemlich dickflüssige, angenehm nach Früchten riechende Substanz erhalten wurde. Mit Baryhydrat zersetzt er sich wieder. — Die Dioxynaphtalinsäure ist hier nach eine Dicarbonsäure mit zwei vertretbaren Hydroxylgruppen :



Erhitzt man die Säure mit 50 proc. Jodwasserstoffsäure einige Zeit auf  $180^\circ$ , so wird ohne Kohlensäurebildung reichlich Jod ausgeschieden, und man erhält eine ziemlich schwer lösliche, in schönen rhombischen Prismen krystallisirende Säure, die wie Benzoesäure sublimirt, mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung giebt und in neutraler Lösung weiße Blei- und Silberniederschläge liefert.

## Naphthalin.

Die Phtalsäure bildet sich bei der Einwirkung von chloriger Säure auf Naphthalin ungefähr in derselben Menge wie die chlorhaltige Säure, von der sie durch Fällen mit essigs. Blei vollständig getrennt werden kann. Das Kalksalz,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{CaO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in rhombischen Prismen, die bei  $160^\circ$  ihr Krystallwasser abgeben. Das Kupfersalz,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{CuO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , ist in heißem Wasser leicht löslich, krystallisirt in blauen rhombischen Prismen und verliert bei  $160^\circ$  sein Wasser. Auch wurden aus feinen Nadeln bestehende Häute einer Verbindung von neutralem und saurem Barytsalz erhalten:  $\text{Ba}_2\text{H}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3$ . Der saure phtalsäure Baryt,  $\text{Ba} \cdot (\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2$ , bildet kleine rhombische Säulchen. Er ist in heißem Wasser leicht löslich und verliert beim Erhitzen auf  $150^\circ$  (bis  $200^\circ$ ) so viel Phtalsäure, daß ein Gemenge von saurem und neutralem Salz von beiläufig obiger Zusammensetzung zurückbleibt.

Die in Wasser unlösliche fettige Substanz, die oben erwähnt wurde, und die sich in reichlicher Menge bildet, besteht im Wesentlichen aus Nadeln von *Bichlornaphthalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2$ , die mehr oder weniger von einer braunen dickflüssigen Masse umhüllt sind. Man unterwirft sie, nach dem Waschen mit etwas Alkohol, der Destillation, wobei die braune Verunreinigung unter Abgabe von Salzsäure und mit Zurücklassung einer glänzenden naphtochinonhaltigen Kohle, die mit Aether übergossen demselben goldgelbe Farbe und grüne Fluorescenz ertheilt, zersetzt wird, während das Bichlornaphthalin sich verflüchtigt, und als ölförmige, leicht erstarrende Masse sich ansammelt. Dasselbe wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und zunächst in Form langer farbloser Nadeln erhalten. Das Bichlornaphthalin kann auch direct durch Krystallisation aus der rohen Masse gewonnen werden, wenn diese nicht sehr dunkel gefärbt und sehr verunreinigt ist. Hermann giebt folgende Bildungsformel für das Bichlornaphthalin:



wobei gleichzeitig chinonartige Körper gebildet werden. Naphthalin.  
(S. unten.) — Der Verf. hat, wie Laurent, das Bichlornaphtalin in verschiedenen Formen erhalten und glaubt drei als isomer unterscheiden zu müssen. Er hat den Schmelzpunkt jeder derselben mehrere, oft viele Grade über dem Erstarrungspunkt gefunden, ersteren häufig verschieden, letzteren dagegen stets constant. Die *erste* Modification sind die erwähnten farblosen langen Nadeln, die aus der alkoholischen Lösung der durch Destillation gewonnenen Masse zuerst auskrystallisiren und in reichlicher Menge erhalten werden. Sie sind spröde, schmelzen bei etwa  $68^{\circ}$  und erstarren bei  $64^{\circ}$ . Concentrirt man die alkoholische Lösung etwas, so erhält man noch eine Krystallisation von denselben Nadeln, oder ein Gemenge dieser und der folgenden Modification. Bei weiterem Verdunsten der Lösung, die Anfangs gelb, durch die Concentration dunkler gefärbt wird, scheiden sich braune ölige, beim Erkalten erstarrende Massen ab, aus denen durch Krystallisation das Bichlornaphtalin nicht mehr rein erhalten werden kann. Die getrocknete Masse muß destillirt werden, bisweilen mehrmals, wie auch das Umkrystallisiren des Destillats aus Alkohol wiederholt werden muß, um das Bichlornaphtalin farblos zu erhalten. Aus der so gereinigten alkoholischen Lösung krystallisiren endlich farblose, stark glänzende, zugespitzte rhombische Nadeln oder Blätter, meist sternförmig gruppirt oder zu kleinen weißen Kugeln vereinigt. Sie sind spröde, schmelzen bei etwa  $51^{\circ}$  und erstarren bei  $44^{\circ}$ . Es scheint diese *zweite* Modification mit der Modification „C“ Laurent's übereinzustimmen. Statt dieser Nadeln oder mit ihnen zugleich wurden breite federförmige Blätter erhalten, die gleichsam aus einem zarten Mittelnerv und je sechs bis acht rechtwinkelig abstehenden Seitennerven zusammengesetzt sind. Manchmal verschwanden sie jedoch unter Alkohol und wurden durch die erwähnten spitzen Nadeln ersetzt. Sie sind nach dem Trocknen blaßgelb, wachsw weich, nicht pulverisirbar, schmelzen bei etwa  $51^{\circ}$  und erstarren bei  $49^{\circ}$ .

Naphthalin.

Sie gehören zur zweiten Modification und sind wahrscheinlich nicht völlig rein. Ein andermal wurden solche wachsweiche und gefärbte Krystalle erhalten, die mehr besenförmig ausgebildet waren und zur ersten Modification gehörten. Einmal wurde eine *dritte* Modification in stark perglänzenden, in Alkohol etwas schwer löslichen Blättern erhalten, die bei 98° schmelzen und bei 92° zu einer perglänzenden Masse erstarren.

Lässt man die Anfangs erwähnte dunkelbraune Flüssigkeit, die bereits wiederholt mit Aether ausgezogen ist und im Wesentlichen Schwefelsäure und schwefels. Kali enthält, in mäßig concentrirtem Zustande längere Zeit stehen, so scheidet sich *chlornaphtochinonsulfos. Kali* in braunen Krystallrinden ab. Die Rinden werden gewaschen, auf Fließpapier getrocknet und in gepulvertem Zustande mit verdünntem Alkohol oder Wasser von saurem schwefels. Kali befreit. Endlich wird der Rückstand durch Kochen mit Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und verdunstet, wodurch man braune undurchsichtige krystallinische Massen des Salzes  $C_{10}H_4KClSO_6$  erhält. Diefs Salz ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol sehr wenig, in Aether unlöslich. Die wässrige Lösung reagirt sauer und besitzt eine intensive, schön rothbraune Farbe. Es färbt Seide schön röthlich; Wolle wird auch bei Anwendung von Beizmitteln nicht gefärbt. Zuweilen krystallisirt es deutlicher, anscheinend in rhombischen Säulchen. Es giebt ein bräunliches Pulver und verliert beim Trocknen etwas hygroskopisches Wasser. Metallösungen rufen in der Lösung des sauren Salzes keine Niederschläge oder Farbenveränderungen hervor; nach der Neutralisation mit Ammoniak wird Silber aus der Lösung reducirt; essigs. Blei verursacht eine blafrothe, Chlorbaryum bei nicht zu großer Verdünnung eine braune Fällung. Durch Zink und Salzsäure wird die Lösung leicht entfärbt. Hält man ein Stückchen des Salzes in die Flamme, so bläht es sich wurmförmig auf. Bei späteren Versuchen, wo die Reaction nach dem Eintragen des

chlors. Kali's nicht durch Erwärmen, sondern durch längeres Stehenlassen unter häufigem Umschütteln beendet wurde, behielt die Flüssigkeit ihre gelbrothe Farbe und nahm erst nach dem Verdünnen mit Wasser eine tief braune Farbe an. In diesem Falle zeigte das Salz der Sulfosäure, das übrigens ganz analog erhalten war, die Zusammensetzung  $C_{20}H_9K_2Cl_3S_2O_{12}$ . Es ist in seinen Eigenschaften dem ersten Sulfosalz gleich, giebt ein helleres Pulver und ist in Alkohol und Aether weniger schwer löslich. — Scheidet man aus der schwefels. Mutterlauge die Schwefelsäure ab, so erhält man in reichlicher Menge eine braune syrupförmige Masse, woraus eine krystallisirte Verbindung nicht zu erhalten war. Die freie Säure scheint in reiner Form leicht aus dem Barytsalze gewonnen werden zu können, welches jedoch seiner Leichtlöslichkeit in Wasser halber schwierig darzustellen ist. Durch Abscheidung des Baryts erhält man eine hellrothbraune Lösung, aus der beim Verdunsten weißse glänzende gelbe Blättchen oder Nadeln krystallisiren. — Bezüglich der ersten Sulfosäure glaubt der Verfasser, daß sich zuerst nach der Gleichung:

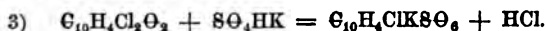
Naphthalin.



Bichlorhydronaphtochinon (Bichlorbioxy-naphtalin, siehe Naphtochinone) bildet, daß dieses durch weitere Oxydation unter gleichzeitiger Bildung des Bichlornaphtalins in Bichlornaphtochinon übergeführt wird:



und daß dieses Bichlornaphtochinon sich mit dem vorhandenen sauren schwefels. Kali unter Austritt von Salzsäure zu dem Kalisalze der Sulfosäure vereinigt:



Für die bei der zweiten Darstellung gewonnene Sulfosäure muß man annehmen, daß nur ein Chloratom durch Hydroxyl ersetzt wird, und daß sich ein Molecul Wasser mit der Verbindung vereinigt hat:

Naphthalin.



Ob die Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{ClSO}_6$  zu Gräbe's Oxynaphtochinonsulfosäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_6$ , in naher Beziehung steht, kann noch nicht entschieden werden; wahrscheinlich kommt ihr die doppelte Moleculargröße zu.

Das Naphtochinon,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2$ , erhielt der Verf. folgendermaßen. Das Kalisalz,  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{KClSO}_6$ , liefert bei der trockenen Destillation weiße, bei stärkerem Erhitzen gelbrothe Dämpfe, die sich rasch condensiren, während reichlich schwefelige Säure entweicht. Uebergießt man das Destillat oder die gebliebene Kohle mit Aether, so erhält man goldgelbe, schön grün fluorescirende Lösungen. Beim Verdunsten scheiden sich in geringer Menge gelbe oder rothe Flocken ab, die nach dem Trocknen, zwischen Uhrgläsern erhitzt, ein gelbes Sublimat aus zarten Blättchen liefern. In etwas größerer Menge wurde es bei Destillation der braunen, das Bichlornaphtalin enthaltenden Masse erhalten, oder neben anderen noch nicht untersuchten Zersetzungsproducten bei der Destillation des Rückstandes der Aetherauszüge, die von chlorhaltiger Säure und auch ziemlich vollständig von Phtalsäure befreit waren. In beiden Fällen wurden am Ende der Destillation bei starkem Erhitzen des kohligen Rückstandes gelbrothe Dämpfe gebildet, die sich condensirten. Durch Auskochen der Kohle mit Alkohol oder Aether wurde eine gelbe fluorescirende Lösung erhalten, aus der nach der Destillation ein rothes Pulver sich abschied. Durch Sublimation des letzteren zwischen Glasschalen wurde ein prächtiges zartes Sublimat erhalten, glänzende dichroistische Nadeln oder Blätter, die orangeroth gefärbt und meist federförmig eingeschnitten sind. In Alkohol und Aether ist das Naphtochinon mit goldgelber Farbe löslich; die Löslichkeit ist gering, doch verleiht schon eine Spur die gelbe Farbe. Die Lösung zeigt grüne Fluorescenz, die alkoholische in geringerem Grade. Nach Zusatz von Ammoniak mit salpeters. Silber gekocht reducirt die Lösung Silber. Mit Zink und

Salzsäure wird sie langsam entfärbt. Mit alkoholischem Kali giebt die Substanz eine dunkle Lösung, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schöner Purpurfarbe und wird beim Verdünnen mit Wasser, anscheinend unverändert, wieder abgeschieden. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure in Gegenwart von Silber wird sie oxydirt und es scheiden sich beim Erkalten glänzende rhombische Blättchen aus, die sich wie phtals. Silber verhalten.

C. Gräbe und C. Liebermann (1) erhielten Anthracen bei der Destillation über Zinkstaub aus Alizarin (vgl. in diesem Bericht bei Alizarin), Purpurin, Chrysophansäure und Aloin. Sie untersuchten ferner einige Verbindungen des Anthracens, wozu sie es aus dem über 350° siedenden Theil des schweren Steinkohlenöls darstellten. Nach wiederholten Krystallisationen aus Weingeist zeigte es den Schmelzpunkt 210°.

Wird es mit Schwefelkohlenstoff gemengt und 1 Mol. Brom hinzugefügt, so entsteht kein *Monobromanthracen*, sondern nur die Hälfte des Anthracens geht in *Dibromanthracen* über, während Bromwasserstoffsäure entweicht. Man vermischt daher Anthracen unter Schwefelkohlenstoff mit 2 Mol. Brom und krystallisirt das *Bibromanthracen*,  $C_{14}H_8Br_2$ , aus Benzol um, wodurch es in langen gelben, bei 221° schmelzenden Nadeln erhalten wird. In Weingeist oder Aether ist es in der Kälte schwer löslich, leicht in Benzol. Mit Pikrinsäure bildet es eine rothe, schön krystallisirende Verbindung, mit Schwefelsäure eine Sulfosäure. Durch Kalihydrat wird das Brom nicht abgeschieden. Salpetersäure verwandelt es beim Kochen noch leichter als das Anthracen in *Oxanthracen* (Anthrachinon),  $C_{14}H_8O_2$ , das bei 275 bis 276° schmolz.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 49, 104, 186; Zeitschr. Chem. 1868, 279, 503, 724; Chem. Centr. 1868, 948; Bull. soc. chim. [3] X, 482.



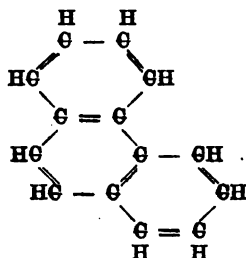
Anthracen.

Anthracen wird bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbad grün, unter Bildung von *Anthracensulfosäure*, deren Bleisalz,  $C_{14}H_9SO_3Pb$ , in gelblich-weißen Säulen krystallisirt.

Durch Erhitzen von Anthracen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 150 bis 160°, Waschen des Products mit Wasser und Umkrystallisation aus kochendem Weingeist erhielten Sie *Anthracenbihydrür*,  $C_{14}H_{12}$ , als weiße Masse von intensiv violetter Fluorescenz. Es schmilzt bei 106° und kocht bei 302 bis 303°. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Mit Pikrinsäure bildet es keine Verbindung. Es ist mit dem Stilben [Toluylen nach Märker (1)] isomer, von dem es außer durch seinen Schmelz- und Siedepunkt sich auch noch dadurch unterscheidet, daß es bei der Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure Oxanthracen liefert. Beim Erhitzen zum Rothglühen zersetzt es sich in Anthracen und Wasserstoffgas.

Wird es nochmals mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° erhitzt, so erhält man ein *Tetrahydrür*,  $C_{14}H_{14}$ , das leichter schmilzt und in Weingeist noch löslicher ist als das Bihydrür. In der Rothglühhitze zerfällt es in Anthracen und Wasserstoffgas.

Gräbe und Liebermann drücken die Constitution des Anthracens durch das Schema :



aus, wobei sie sich namentlich auf die von Limpricht (2)

(1) Jahresber. f. 1865, 547 und f. 1866, 600. — (2) Jahresber. f. 1867, 592.

beobachtete Bildungsweise des Anthracens aus Benzylchlorid unter Austreten von Chlorwasserstoff stützen. Es besteht das Anthracen hiernach aus drei Benzolringen mit zweimal zwei gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen.

Anthracen.

J. Fritzsche (1) verfolgte Seine Untersuchungen (2) über Kohlenwasserstoffe weiter und theilt vorläufig Folgendes mit.

Zur Darstellung Seines neuen Reagens auf Kohlenwasserstoffe empfiehlt Er folgende Methode. 500 CC. Salpetersäure von 1,38 bis 1,40 specif. Gew. werden in einem Kolben mit 2500 CC. Wasser verdünnt, das Gemisch auf 90° erhitzt und in dasselbe eine beliebige Menge (bis gegen 15 Grm.) des Körpers  $C_{14}H_{10}$ , den Er jetzt *Photen* nennt, eingetragen, worauf das Ganze ununterbrochen geschüttelt wird. Der Kohlenwasserstoff sinkt allmählig unter und seine Oberfläche bedeckt sich unter Annahme einer gelben Farbe mit feinen nadelförmigen Krystallen, bald aber wird er roth-violett, indem sich zugleich die hellgelbe Flüssigkeit dunkler färbt und salpetrige Säure entwickelt. Man schüttelt weiter, um Zusammenbacken des Kohlenwasserstoffs zu verhindern, bis sich derselbe gänzlich in eine flockige Masse verwandelt hat, die beim Innehalten der Bewegung sich nach der Oberfläche begiebt. Nun erhitzt man unter öfterem Umschütteln im Sandbade zum Kochen, wobei der vorher röthliche Körper sich unter reichlicher Entwicklung von salpetriger Säure wieder gelb färbt, läßt wenn die Entwicklung beendigt ist, noch etwas kochen und filtrirt unmittelbar. Man erhält so einen voluminösen strohgelben Körper, aus mikroskopischen Nadeln und Blättchen bestehend, der nach dem Auswaschen und Trocknen 30 pC. mehr wiegt, als der angewendete Kohlenwasserstoff. Die abfiltrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten einen

(1) N. Petersb. Acad. Bull. XIII, 43; Compt. rend. LXVII, 1105; J. pr. Chem. CV, 129; Zeitschr. Chem. 1869, 114; Chem. Centr. 1868, 963. — (2) Jahresber. f. 1867, 600.

**Anthracen.** dunkelgelben Niederschlag ab. Das so erhaltene Rohproduct besteht der Hauptsache nach aus einem Oxy- und einem Nitroproduct, letzteres ist das neue Reagens. Zur Trennung löst man 1 Grm. in 1 Liter 95 procentigen Alkohols durch Kochen auf und läßt die nöthigenfalls filtrirte Lösung erkalten, woraus sich beim Erkalten das Reagens in feinen Blättchen ausscheidet. Man filtrirt, wenn die Temperatur der Flüssigkeit noch etwas höher als die des Zimmers ist, und erhält so sogleich ein ziemlich reines Product (35 bis 45 pC. des angewendeten Kohlenwasserstoffs). Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim weiteren Erkalten noch etwas Reagens ab, das mit Nadeln des Oxyproductes verunreinigt ist. Beim Abdestilliren der abermals filtrirten Flüssigkeit erhält man das in Alkohol leichter lösliche Oxyproduct, mit nur wenig Reagens verunreinigt, von dem es nach dem Trocknen durch Auflösen in Steinkohlenöl ungefähr vom Siedepunkt 120° getrennt werden kann. Beim Erkalten setzt sich zuerst nur Oxyproduct in Nadeln ab, das Reagens bleibt gelöst oder scheidet sich, wenn zu viel davon im Gemenge enthalten war, später ebenfalls aus. Aus der Lösung in Steinkohlenöl kann das Reagens durch Zusatz von Alkohol gefällt werden, da es in einem Gemisch beider Flüssigkeiten weniger löslich ist. Das Gemisch, welches man dann durch Abdestilliren der Mutterlauge erhält, kann zur Auflösung des Rohproducts wieder benutzt werden. — Man kann das Rohproduct auch direct in Steinkohlenöl lösen und aus der Lösung nach dem Absetzen des Oxyproducts das Reagens durch Alkohol in Form mehr oder weniger gewundener Blättchen fällen. — Ueber die Reinheit des Reagens entscheidet das Mikroskop. Wenn man nicht einen von dem durch die Einwirkung des directen Sonnenlichts entstehenden Parakörper völlig freien Kohlenwasserstoff zur Darstellung des Reagens verwendet, geht diese schwer zu entfernende Substanz mit in das Reagens über, wo sie durch das Mikroskop zu entdecken ist. Ueber die Anwesenheit eines anderen, dem

Reagens sehr ähnlichen Körpers, der sich jedoch nicht mit Anthracen. Kohlenwasserstoffen verbindet, kann das Mikroskop nicht unterscheiden. Um das Reagens auch hiervon frei zu wissen, verbindet man es mit einem Kohlenwasserstoff, und scheidet es aus dieser, durch das Mikroskop als rein erkannten Verbindung wieder ab. — Die Verbindungen des Reagens mit den Kohlenwasserstoffen bilden sich ziemlich leicht, allein das Umkrystallisiren ist schwierig. Sie bedürfen, wie es scheint, eines Ueberschusses des Kohlenwasserstoffs zu ihrer Bildung; denn wenn man reine Verbindungen umkrystallisiren will, erhält man oft ein Gemenge von Reagens und Verbindung, so daß also Kohlenwasserstoff in der Mutterlauge zurückblieb. — Zur Darstellung des Reagens in zur Analyse geeignetem Zustande bediente Er sich einer Verbindung, die aus einem bei  $193^{\circ}$  erstarrenden Kohlenwasserstoff, dem *Phosen*, dessen Reindarstellung schon lange große Schwierigkeit bereitete, erhalten worden war. Kocht man diese in dunkelbraunrothen Blättern krystallisirende Verbindung anhaltend mit 95 procentigem Alkohol, so verschwindet ihre Farbe nach und nach und es bleibt ein schwach röthliches Pulver zurück. Man filtrirt durch ein heißes Filter, da die Lösung beim Erkalten sehr rasch eine kleine Menge blauvioletter Nadeln absetzt, und nach dem Auswaschen mit heißem Alkohol bleibt das Reagens als pulverförmiger, aus mikroskopischen quadratischen Tafeln bestehender Körper zurück. Durch Umkrystallisiren aus Steinkohlenöl erhielt Er einmal lange brüchige Nadeln, ein andermal nadelförmige Blätter. Letztere ergaben bei der Analyse die Formel  $C_{14}H_8(N\Theta_2)_2\Theta_2$ . Es ist von Anderson's Binitroxanthracen (1) wohl zu unterscheiden. — Fritzsche nennt es *Oxybinitrophoten*. Die Verbindung dieses Körpers mit Photen erhält man in violetten Rhomben, wenn man 9 Th. des Reagens und 10 Th. des Koh-

(1) Jahresber. f. 1861, 678.

**Anthracen.** lenwasserstoffs in 100 Th. Steinkohlenöl löst und die durch ein heißes Filter heiß filtrirte Flüssigkeit erkalten läßt. Die Ausbeute beträgt ungefähr 25 pC. mehr, als das angewandte Reagens wiegt. Die Formel derselben ist  $C_{14}H_{10} \cdot C_{14}H_6(N\Theta_2)_2\Theta_2$ . — Mit Stilben (aus Bittermandelöl nach Laurent dargestellt) verbindet das Oxybinitrophoten sich zu einer in orangerothen Blättchen krystallisirenden Verbindung  $C_{14}H_{12} \cdot C_{14}H_6(N\Theta_2)_2\Theta_2$ . Das Reagens verbindet sich also mit den Kohlenwasserstoffen, wie die Pikrinsäure, zu gleichen Moleculen. — Die Formel des Photens,  $C_{14}H_{10}$ , wird durch die von Troost ausgeführte Dampfdichtebestimmung (durch Erhitzen in Schwefeldampf) bestätigt. Diese ergab 6,3; die theoretische Dichtigkeit beträgt für 2 Vol. 6,145. —

Fritzsche berichtet sodann über neue Versuche zur Abscheidung von Kohlenwasserstoffen aus Steinkohlenöl mittelst Pikrinsäure (1). — In einem Steinkohlenöle, das bei 150° zu sieden begann, dessen Kochpunkt sich aber bald steigerte, wurde rohe Pikrinsäure (auf 4 Th. Oel 1 Th. Säure) heiß gelöst, die heiße Lösung von den Unreinigkeiten abgegossen und bei Zimmertemperatur der Krystallisation überlassen. Die Lösung erfüllte sich mit nadelförmigen Krystallen, die durch Abpressen von Oel befreit und zwischen Fließpapier ohne Anwendung von Wärme getrocknet wurden. Auf 44 Kilogr. Oel erhielt Er 8,5 Kilogr. trockener Verbindung, von der je 800 Grm. in einem Platinkessel mit der nöthigen Menge Wasser und Aetzammoniak übergossen der Destillation unterworfen wurden. Zuerst ging ein ölartiger Körper über dann folgten bald erstarrende Producte, so daß das Kühlrohr warm erhalten werden mußte. Diese Gemenge von Naphtalin und Oel wurde durch ein leinenes Tuch geseiht, der Krystallbrei stark ausgepresst, das flüssige Product aber wurde

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 420.

einer Temperatur unter  $0^{\circ}$  ausgesetzt, wo es zu einer teigigen Masse gestand. Diese wurde bei derselben Temperatur filtrirt, der Krystallbrei abermals ausgepresst, das Flüssige aber, welches stets noch viel Naphtalin gelöst enthält, der Destillation mit Wasser unterworfen. Der ölartige Körper geht viel leichter mit den Wasserdämpfen über und kann so einigermassen von Naphtalin getrennt werden. Eine weitere Trennung wurde dadurch erreicht, daß das naphtalinhaltige Oel im Chlorcalciumbad bei  $150^{\circ}$  und höher in einer Retorte im durchstreichenden Luftstrom erhitzt wurde; das Kühlrohr war mit einer Kältemischung umgeben, und so gingen, namentlich in der ersten Hälfte der Destillation, nur Spuren von Naphtalin (1) mit über. — Die von der ersten Krystallisation der pikrins. Verbindung abgegossene Mutterlauge gab noch viel Krystalle, sowohl in der Kälte, als durch neuen Zusatz von Pikrinsäure, und enthielten diese Krystallisationen erst sehr wenig und später gar kein Naphtalin mehr. Beim vierten Zusatz von Pikrinsäure wurde keine Verbindung des Oels mehr erhalten, sondern in der Kälte schieden sich fast nur Krystalle von Pikrinsäure aus. Beim Erwärmen veränderten sich die zuletzt abgeschiedenen Pikrinsäurekrystalle nicht; doch ergab sich, daß ihnen hie und da einzelne kleine rhombische Tafeln einer Verbindung mit Kohlenwasserstoff aufsaßen, die beim Erhitzen sich trübten. — Das so erhaltene naphtalinfreie Oel verhält sich wie ein Gemenge von wenigstens zwei Körpern. Eine Portion z. B. hatte bei  $15^{\circ}$  ein specif. Gew. von 0,978. und begann bei  $158^{\circ}$  zu sieden. Das specif. Gew. des bei 158 bis  $160^{\circ}$  Uebergehenden war 0,947, das specif. Gew. des bei 165 bis  $170^{\circ}$  Uebergehenden war 0,977, das specif. Gew. des bei 174 bis  $178^{\circ}$  Ueber-

(1) Einen Naphtalingehalt erkennt man sehr leicht, wenn man einen Tropfen des Oels auf einer Glasplatte ausbreitet und einige Zeit an der Luft liegen läßt; das Oel verflüchtigt sich leicht und Naphtalin bleibt krystallinisch zurück.

**Anthracen.** gehenden war 1,004 und der braune Destillationsrückstand hatte ein specif. Gew. von 1,026. Aus diesem Gemenge läßt sich durch Fractionirung ein Oel vom Siedepunkt 178 bis 180° und specif. Gew. 1,01 bei +20° abscheiden.

Ein leichteres Steinkohlentheeröl, das bei 125° zu sieden begann, sich aber bei der Destillation ebenfalls als ein Gemenge erkennen liefs, gab beim Zusammenbringen mit wenig Pikrinsäure sofort eine Trübung und unmittelbar darauf eine Ausscheidung eines gelben voluminösen Niederschlags, der aus mikroskopischen Nadeln oder haarförmigen gewundenen Krystallisationen bestand. Diefs Verhalten hat, wie unten weiter erörtert werden wird, in einem Alkaloidgehalt des Oels seinen Grund, der beseitigt werden mufs. — In 42 Kilogrm. des so gereinigten Oels wurden 10,5 Kilogrm. Pikrinsäure heifs gelöst und die noch warme Lösung der Winterkälte ausgesetzt. Zuerst krystallisirte Pikrinsäure aus, diese löste sich jedoch wieder und statt ihrer bildeten sich allmählig schöne Krystalle der bereits früher erhaltenen orangefarbigten Verbindung (1). Die Umwandlung ist als vollendet zu betrachten, wenn bei einer Probe sämtliche Krystalle unter Abdunstung eines eigenthümlich aromatisch riechenden Kohlenwasserstoffs trübe werden. Die Krystalle werden nach dem Abgiefsen der Oellösung gelinde zwischen Papier geprefst, und dann entweder sogleich mit Wasser und Ammoniak der Destillation unterworfen, oder in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, da an freier Luft leicht ein Theil des Kohlenwasserstoffs abdunstet. Sie liefern bei der Destillation zwischen 10 und 11 pC. Oel. Durch oft erneuten Zusatz von Pikrinsäure und Zersetzung der erhaltenen Verbindung wurden einstweilen von dem in Arbeit genommenen Oel 28 pC. abgeschiedenes Oel gewonnen. — Die Krystalle der Verbindung besitzen in reinem Zustande eine schön citronengelbe Färbung, sind je-

(1) Jahresber. f. 1862, 421.

doch oft durch geringe Beimengung von organischen Verunreinigungen dunkel gefärbt. Anthracen.

Kokscharoff hat die Krystalle gemessen, soweit es ihre leicht eintretende Veränderung zuließ, und fand, daß die gewöhnlich tafelförmig oder auch prismatisch ausgebildeten Krystalle dem monoklinometrischen System angehören; das Axenverhältniß ist  $a : b : c = 1,9477 : 1,0951 : 1$ , der Winkel der Klinodiagonale mit der Hauptaxe  $= 87^{\circ}4'$ . Die hauptsächlichsten Flächen waren  $+P, \infty P, \infty P2, P\infty, \frac{1}{2}P\infty$  und  $0P$ .

Das daraus durch Ammoniak abgeschiedene Oel besaß ein specif. Gew. von 0,863 bis 0,866; begann bei 125 bis 127° zu sieden; der Kochpunkt war jedoch nicht constant, sondern stieg allmählig bis gegen 140° C., so daß auch dieses Oel ein Gemisch ist. Es hat einen blumenduftartigen, von dem des Steinkohlenöls gänzlich verschiedenen Geruch; seine Verbindung mit Pikrinsäure bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. — Fritzsche untersuchte auch das Verhalten des im Handel vorkommenden Toluols, Xylols und Cumols gegen Pikrinsäure. Die meisten der hier verwendeten Oele mußten erst mit wenig Pikrinsäure von darin enthaltenen Basen gereinigt werden. In den so gereinigten Oelen wurde Pikrinsäure (4 : 1) gelöst und es entstanden in der Kälte Krystalle, die der oben beschriebenen Verbindung vollkommen ähnlich waren in Form und Verhalten, und aus denen bei Destillation mit Ammoniak Oele erhalten wurden, deren Siedepunkte für Toluol und Xylol wenigstens denen der angewandten Oele entsprachen. Das Toluol gab ein bei 109 bis 112° siedendes, das Xylol ein bei 134 bis 140° siedendes Oel; das Cumol, dessen Siedepunkt zu 149 bis 152° angegeben war, lieferte Oele, die zwischen 138 und 142° zu sieden begannen. Doch scheint nicht alles s. g. Toluol und Xylol mit Pikrinsäure verbindbar zu sein, wie dies auch schon durch frühere Versuche dargethan wurde. — Fritzsche betont wiederholt die Wichtigkeit der Behandlung der Steinkoh-



**Anthracen.** lenöle mit Pikrinsäure, sowohl als Trennungsmittel, als auch als Prüfstein für die Reinheit der Oele. Bezüglich der Prüfung auf Reinheit theilt Er noch Folgendes mit. In 5 Grm. Retinyl wurde 1 Grm. Pikrinsäure gelöst und hierdurch 0,7 einer nadelförmigen Verbindung mit Naphthalin erhalten. Durch nochmaliges Auflösen von Pikrinsäure wurde Nichts mehr abgeschieden. — 1 Grm. Pikrinsäure in 5 Grm. Retinol gelöst lieferte 1,39 Grm. nadelförmiger Krystalle, die ein in der Kälte erstarrendes, aber bei 45° völlig flüssiges Oel gaben. Das rückständige Retinol lieferte mit 0,5 Grm. Pikrinsäure aber 0,78 Grm. einer nadelförmigen Verbindung, aus der ein bei 35° flüssiges, bei niedriger Temperatur erstarrendes Oel erhalten wurde.

Das aus einem Toluol abgeschiedene pikrins. Alkaloidsalz wurde durch Destillation mit Wasser und Kali zersetzt und aus dem Destillat das sehr stark riechende ölartige Alkaloid mit Kalihydrat abgeschieden. Auf diese Weise wurden aus 100 Grm. pikrins. Salzes (aus 9 Liter Toluol) 25 Grm. Alkaloid erhalten, das bei 97° zu kochen begann und dessen Kochpunkt langsam höher stieg. Es wurden etwa 8 Grm. vom Siedepunkt 95° erhalten, 11 Grm. von 99° und 5 Grm. von 109°. Das Toluol enthielt also etwa 0,3 pC. dieses Alkaloids, das nach Kochpunkt und sonstigen Eigenschaften hauptsächlich aus Cespitin (1) besteht. Es ist sehr leicht hieraus ein bei 95° siedendes Product zu erhalten, was wahrscheinlich dieses Alkaloid in reinem Zustande ist. Auch das aus dem oben erwähnten Oele von 125° Siedepunkt erhaltene Alkaloid erwies sich größtentheils als Cespitin. Aus 200 Grm. der pikrins. Verbindung wurden 18 Grm. bei 95° kochendes Alkaloid erhalten, und 11 Grm. von 97°, 6 Grm. von 116° und 6,5 Grm. von 128° Kochpunkt.

(1) Jahresber. f. 1860, 359.

Fritzsche (1) beschreibt in einer folgenden Ab-  
handlung die beiden Kohlenwasserstoffe von so merkwür-  
digem Verhalten bei Insolation (2) und benennt sie jetzt  
Photen und Phosen. — *Photen* nennt Er den schon im  
Jahre 1857 beschriebenen Körper  $C_{14}H_{10}$  (3), dessen  
Schmelzpunkt richtiger zu 210 bis 212° angegeben wird.  
Die violette Fluorescenz ist noch kein Kriterium für seine  
Reinheit; reines Photen muß nach vorsichtigem Schmelzen  
beim Erkalten vollkommen farblos werden. Allein selbst  
schön fluorescirendes Photen ist oft nach dem Schmelzen  
gelblich gefärbt, wenn es eine mechanische Beimengung  
von bei der Insolation gebildetem Paraphoten enthielt, wel-  
ches beim Schmelzen stets gelbes Photen liefert. Solches  
Photen wird rein erhalten, wenn man es mit einem Ge-  
misch von Steinkohlenöl mit starkem Alkohol übergießt,  
dieses Gemenge nur bis 30° erhitzt und filtrirt. Es löst sich  
fast nur Photen, und wenn man das abgeschiedene Photen  
bald von der Flüssigkeit trennt, erhält man es rein. — Zu-  
weilen wurden auch Krystalle von reinem Photen erhalten,  
die gar keine Fluorescenz zeigten. Die Fluorescenz ist bei  
Kerzen-, Lampen- und Gaslicht nicht sichtbar, bei Magne-  
siumlicht aber eben so schön wie bei Tageslicht. Eine  
Hauptbedingung ist Abwesenheit von Chrysogen: schwach  
dadurch gefärbtes Photen zeigt keine, etwas stärker gelb  
gefärbtes eine gelbgrünliche Fluorescenz. Das Photen zeigt  
die violette Fluorescenz auch in geschmolzenem Zustande.  
Erhitzt man geschmolzenes Photen zum Kochen, bis es  
eine braungelbe Färbung annimmt, so tritt beim Erstarren  
eine tief indigblaue Fluorescenz auf, und hat die bräun-  
liche Masse selbst nach dem Erstarren noch deutlich einen  
blauen Reflex. — Auch das Chrysogen erleidet durch das  
Licht eine ähnliche Umwandlung, wie Photen und Phosen,

Anthracen.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. XIII, 531. — (2) Jahresber. f. 1867,  
600. — (3) Jahresber. f. 1857, 457.

**Anthracen.** und bildet einen dem Paraphoten hartnäckig anhaftenden Körper. Durch Auflösen von reinem Chrysogen in Steinkohlenöl und Einwirkung des Sonnenlichts wurde eine kleine Menge eines farblosen, in sternförmig vereinigten, flachen Nadeln krystallisirten Körpers erhalten, der bei 140° zu einer orangegelben, beim Erkalten festwerdenden Masse schmolz, in der kein Chrysogen nachgewiesen werden konnte. Seinem Verhalten in höherer Temperatur nach ist dieser Körper jedoch nicht als Parachrysogen, sondern als das Product eines sehr complicirten Processes zu betrachten. Die Lösung, aus der er sich abgeschieden, liefert beim Verdunsten krystallinische Producte, deren eines mit Oxybinitrophoten eine in dunkeln Prismen krystallisirende neue Verbindung gab. — *Phosen* ist ein Kohlenwasserstoff ungefähr vom Schmelzpunkt 193°; durch Einwirkung des Sonnenlichts geht er in *Paraphosen* über, aus dem durch Schmelzen wieder unverändertes Phosen erhalten wird. Das Phosen ist in den Mutterlaugen von der Darstellung des Photens enthalten, welche bei fractionirtem Abdestilliren des Steinkohlenöls Producte von verschiedenem Schmelzpunkt (190 bis 210°) liefern. Durch fortgesetztes Wiederauflösen und fractionirtes Abdestilliren, sowie durch fractionirtes Abfiltriren der ausgeschiedenen Körper vor dem völligen Erkalten der Lösungen gelingt es, Körper von 193° Schmelzpunkt zu erhalten, vorzugsweise aus Phosen bestehend. Neben Phosen aber glaubt Fritzsche, durch die Verbindungen mit Oxybinitrophoten, noch fünf verschiedene Kohlenwasserstoffe von hohem Schmelzpunkt und einen unter 100° schmelzenden Kohlenwasserstoff darin gefunden zu haben. Als sicheres Mittel, das Phosen von den begleitenden Körpern, Photen ausgenommen, zu trennen, ist die Ueberführung in Paraphosen und nachherige Umwandlung durch Schmelzen zu empfehlen. Eine Lösung der bei 193° schmelzenden Körper in Steinkohlenöl, Alkohol oder Aether wird der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, der Niederschlag von der Mutterlauge ge-

trennt und nach dem Trocknen zum Schmelzen erhitzt. — Das so gewonnene Phosen besitzt in geschmolzenem Zustande tief blaue Fluorescenz. Auch die aus Steinkohlenöl krystallisirten Blättchen fluoresciren violett, doch in geringerem Maße als Photen. Das Phosen ist in den angeführten Lösungsmitteln viel leichter löslich, als Photen; die Verbindung mit Oxybinitrophoten ist jedoch schwerer löslich, namentlich in Steinkohlenöl, als die Photenverbindung. Die Phosenverbindung ist dunkler gefärbt, als die Photenverbindung; während letztere in durchfallendem Lichte rothviolett erscheint, zeigt die Phosenverbindung eine rothbraune Farbe. Das Phosen hat wahrscheinlich gleiche Zusammensetzung,  $C_{14}H_{10}$ , wie das Photen. Mit Salpetersäure (am Besten doppelt so verdünnt, als die zur Darstellung des Oxybinitrophotens verwandte) liefert es *Oxybinitrophosen*, welches mit Kohlenwasserstoffen ebenfalls Verbindungen eingeht, die denen des Oxybinitrophotens sehr ähnlich sind.

Die Verbindung von Oxybinitrophoten mit *Photen* bildet dünne durchscheinende, dunkelrothe rhombische Blättchen des monoklinometrischen Systems, an denen besonders die basische Endfläche stark ausgebildet ist. Das Axenverhältniß ist nach den Messungen von P. Groth  $a : b : c = 0,9049 : 1 : 0,7477$  und die Winkel der Klinodiagonale mit der Hauptaxe  $81^{\circ}5'$ . Die Krystalle sind stark doppelbrechend und lassen fast nur rothes Licht durch. Ihr Strich ist dunkelroth. Die Verbindung von *Phosen* mit Oxybinitrophoten ist obiger Verbindung isomorph. Die monoklinometrischen Krystalle ergaben das Axenverhältniß  $a : b : c = 0,901 : 1 : 0,744$  und den Axenwinkel  $79^{\circ}45'$ . Die Krystalle sind noch dünner als die obigen. Ihr Strich ist rothbraun.

Das Anthracen von Limpricht (1), sowie das von Gräbe und Liebermann (2) aus Alizarin dargestellte,

(1) Jahresber. f. 1866, 592. — (2) Siehe S. 393.

**Anthracen.** erwiesen sich als Photen mit einer Beimengung von Photen. Ebenso war eine Probe von Anthracen, die Berthelot dargestellt hatte, reines Photen. Es ist hiernach unzweifelhaft, daß das Photen identisch ist mit dem seither als Anthracen bezeichneten Körper, wenn dieser auch nicht immer in reinem Zustande untersucht worden war.

Der bei Darstellung des Oxybinitrophotens als Nebenproduct erhaltene Körper (S. 396) ist *Oxyphoten*,  $C_{14}H_8O_2$ , identisch mit Anderson's (1) Oxanthracen und dem von Laurent 1835 beschriebenen Körper Paranaphthalène. Das bei der erwähnten Darstellung erhaltene rohe Oxyphoten wird durch Umkrystallisiren aus Steinkohlenöl, worin es in der Wärme viel leichter löslich ist, als bei gewöhnlicher Temperatur, gereinigt. So dargestellt hat es eine hellbraune Farbe, kann aber durch Umkrystallisiren aus Salpetersäure farblos erhalten werden. — Leichter erhält man es, wenn man heiße Lösungen von Photen einerseits und Chromsäure andererseits in Eisessig bereitet und von letzterer so lange zu ersterer hinzusetzt, als noch Reduction der Chromsäure stattfindet. Fast augenblicklich entsteht ein Niederschlag von nadelförmigem Oxyphoten, den man sammelt, mit Wasser wäscht und das getrocknete Product aus Steinkohlenöl umkrystallisirt, wodurch man es in farblosen Nadeln erhält. Endlich bildet sich das Oxyphoten durch freiwillige Oxydation bei langem Stehen von Photenlösungen bei Luftzutritt, wobei es sich gewöhnlich in spieförmigen Krystallen von gelbbrauner Farbe absetzt. So indifferent Oxyphoten sich gegen Salpetersäure verhält, so läßt es sich doch durch eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure nitriren. Durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure (100 Th. englische Säure) und Zusatz von Salpetersäure (10 Th. von 1,38 specif. Gew.) scheiden sich hellgelbe mikroskopische Krystalle aus, die man nach

(1) Jahresber. f. 1861, 677.

dem Erkalten durch Filtration über Asbest trennt. Ver- Anthracen.  
dünnt man das saure Filtrat mit Wasser, so entsteht ein Niederschlag und man erhält nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen eine röthlich-gelbe Masse (etwa 30 pC. des angewandten Photens), grösstentheils in Steinkohlenöl löslich; die Lösung enthält einen Körper, der gleich dem Oxybinitrophoten mit Kohlenwasserstoffen verschieden gefärbte krystallinische Verbindungen liefert. Der auf dem Asbestfilter gebliebene, ausserordentlich schwer lösliche schwefelgelbe Körper beträgt ungefähr so viel, als das angewandte Oxyphotens, giebt mit Steinkohlenöl rothgelbe Lösungen, aus denen sich geringe Mengen gut ausgebildeter Krystalle abschieden. Mit Zink und Essigsäure giebt der Körper dunkelrothe Lösungen und ist daher wohl ein Nitroproduct. Oxyphotens giebt mit Zinkstaub in der Hitze erhebliche Mengen von Photens.

Ein aus dem bei circa 235° schmelzenden, öfters erwähnten (1) Körper, ganz in der bei Darstellung des Oxybinitrophotens befolgten Weise, erhaltener Körper wurde auch mit Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt. Dieser auch in Steinkohlenöl nur sehr wenig lösliche Körper, der mit Kohlenwasserstoffen keinerlei Verbindungen einzugehen scheint, löste sich leicht mit dunkler Farbe in englischer Schwefelsäure, ohne Entwicklung schwefliger Säure; in dieser Lösung veränderte sich mit Salpetersäure sogleich die Farbe, und auf Wasserzusatz zur erkalteten Flüssigkeit entstand copiöser flockiger Niederschlag, der nach dem Trocknen eine amorphe dunkle Masse lieferte. Diese löste sich grösstentheils in Steinkohlenöl und enthielt einen in Krystallen zu erhaltenden Körper, der mit vielen Kohlenwasserstoffen, selbst mit Naphtalin, gelb gefärbte, meist nadelförmige Verbindungen giebt. — Auch Wahlforss' Dioxyretisten,  $C_{16}H_{14}O_2$ , durch Behandlung von Reten mit Schwefelsäure und chroms. Kali in orangefarbenen Nadeln

(1) Jahresber. f. 1867, 608.

**Anthracen.** erhalten, wurde in 100 Th. englischer Schwefelsäure gelöst und der dunkelgelbgrünen Lösung 10 Th. Salpetersäure von 1,38 specif. Gew. zugesetzt. Die Farbe der Flüssigkeit ging unter Erwärmung in eine dunkelgelbe über; auf Wasserzusatz entstand ein bräunlicher flockiger Niederschlag, der nach dem Trocknen etwa 20 pC. mehr betrug, als das angewandte Dioxyretisten. Die Lösung dieses Körpers in Steinkohlenöl giebt mit Photen und Phosen keine krystallinischen Verbindungen; dagegen giebt der bei 235° schmelzende Körper damit dunkle, fast schwarze nadelförmige Prismen, und auch noch zwei andere Körper aus dem Steinkohlentheer geben damit krystallinische Verbindungen, die jedoch außerordentlich leicht löslich sind.

Das Aufsteigen von Gasblasen beim Erstarren des geschmolzenen Photens, wie es früher schon H. Kopp (1) für Naphtalin beobachtet hatte, sowie ferner die beim Schmelzen sich zeigende Gasentwicklung [wie sie Strecker und Möller (Ann. Chem. Pharm. CXIII, 65) beobachteten] ist nach Beobachtungen Fritzsche's eine ganz allgemeine Erscheinung beim Erstarren geschmolzener Körper und nichts als ein Analogon der Ausscheidung von Luftblasen beim Gefrieren des Wassers.

Beim Umkrystallisiren von Paraphosen aus Steinkohlenöl und bei Bildung desselben durch Insolation phosenhaltiger Kohlenwasserstoffe in Steinkohlenöl wurden kleine rhombische Tafeln erhalten, die beim Uebergießen mit Aether und Alkohol bald ihre Durchsichtigkeit verloren. Beim Erhitzen verloren sie gegen 22 pC. eines Oels, das bei einer nur wenige Grad unter 0° liegenden Temperatur erstarrte, ungefähr bei 133° kochte und angenehm anisartig roch. Nimmt man nach dem Siedepunkt an, das Oel habe die Zusammensetzung des Xylols, so stimmen die Zahlen sehr nahe zu einer Verbindung von 2 Mol. Phosen und 1 Mol. Xylol, die gegen 23 pC. verlangt. Hiernach ver-

(1) Ann. Chem. Pharm. XCV, 330.

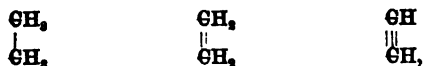
dichten sich vielleicht beim Uebergang von Phosen in Paraphosen 2 Mol. zu Einem. — Diese Verbindung wird nicht mit jedem Steinkohlenöle erhalten, auch erhält man nicht aus allen Proben ein so leicht erstarrendes Oel. Bei Anwendung jedoch des mit Hülfe von Pikrinsäure aus dem Steinkohlenöle (siehe S. 401) abgeschiedenen leichten Oels wurden stets Verbindungen erhalten, die leicht erstarrendes Oel enthielten, und durch jenes selbst bei  $-20^{\circ}$  nicht erstarrende Oel gelang es auch, eine Verbindung des erstarrenden Oels mit Paraphoten zu erhalten.

H. Böhnke-Reich (1) giebt an, daß beim Erhitzen von Chloroform mit Natrium in offenen Gefäßen mit Rückflußkühler *Acetylen* in reichlicher Menge entwickelt werde, und giebt für diese Umsetzung folgende Gleichung (2) :



Das Auftreten von Acetylen bei der Electrolyse organischer Säuren ist schon öfters (3) beobachtet worden. Berthelot (4) kommt darauf zurück, daß dieses Gas, gemengt mit viel Kohlenoxyd und Sauerstoffgas, am positiven Pol auftritt, sowohl bei der Electrolyse alkalischer Lösungen von Aconitsäure, Benzoëssäure als auch von Bernstein-säure. Er schließt hieraus, daß durch unvollständige Oxydation, nicht nur wenn sie bei hoher Temperatur stattfindet, sondern auch bei niedriger Temperatur, Acetylen gebildet wird.

C. Glaser (5) stellte einen neuen Kohlenwasserstoff der aromatischen Reihe, das *Acetylenylbenzol* (Phenyl-acetylen) dar. — Zwischen Aethylwasserstoff, Aethylen und Acetylen bestehen dieselben Beziehungen :

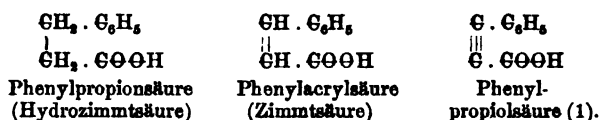


(1) Arch. Pharm. CXXXVI, 54. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 388. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 389; f. 1867, 385, 387. — (4) Bull. soc. chim. [2] IX, 103; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 256. — (5) Compt. rend. LXVII, 906; Zeitschr. Chem. 1869, 97.



Phenyl-  
acetylen.

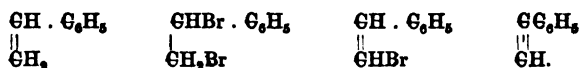
wie zwischen folgenden Säuren :



Die dritte spaltet sich auch wirklich bei 120° in Kohlen-  
säure und einen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_6\text{H}_6$ , Acetenylbenzol :



Vortheilhafter erhält man das Acetenylbenzol aus dem Baryumsalz. Auch aus Styrol läßt sich das Acetenylbenzol darstellen. 150 Grm. Styrol wurden in Styrolbromid und dieses mit alkoholischer Kalilauge in Monobromstyrol verwandelt, welch' letzteres, mit demselben Reagens bei 110° behandelt, Acetenylbenzol fast ohne Nebenproducte lieferte :



Das Acetenylbenzol ist eine farblose Flüssigkeit, leicht beweglich, siedet bei 139 bis 140°, und von entschieden aromatischem Geruch. Es wird von concentrirter Salpetersäure lebhaft angegriffen; Schwefelsäure zersetzt es unter Bildung einer schwarzen Masse. Mit Brom bildet es ein Additionsproduct von angreifendem Geruch. Die Dampfdichte ist 3,70 (berechnet 3,53). Mit Metallsalzlösungen bildet es charakteristische Niederschläge; diese sind nicht explosiv; Salzsäure macht daraus den Kohlenwasserstoff frei. Die Silberverbindung ist ein weißes Pulver, die Kupferverbindung schön gelb gefärbt.

M. Berthelot (2) wies mittelst der von Glaser angegebenen Reactionen die Bildung von Phenylacetylen nach :  
1) wenn Styrol im Wasserstoffstrom der Rothgluth aus-

(1) Siehe bei *Säuren* in diesem Bez. — (2) Compt. rend. LXVII, 952.

gesetzt wird; und in geringerer Menge 2) bei der Synthese des Styrols aus Benzol und Aethylen; 3) bei der Bildung von Styrol aus Aethylbenzol auf trockenem Wege, 4) bei der Bildung von Styrol aus Zimmtöl. Dagegen liefs sich in natürlichem Styrol, und in dem durch einfache trockene Destillation erhaltenen, kein Phenylacetylen nachweisen. Reines Benzol durch rothglühende Röhren geleitet liefert kein Phenylacetylen; doch hält das so behandelte Benzol hartnäckig einen eigenthümlichen durchdringenden aromatischen Geruch fest: es hält Spuren eines Körpers zurück, der durch concentrirte Schwefelsäure nicht angegriffen wird, vielleicht Phenyl  $\text{C}_6\text{H}_5$ . Toluol liefert keine bestimmbare Menge Phenylacetylen, einige Spuren jedoch das Xylol, da sich hier ja auch Styrol bildet. In Steinkohlentheeröl von 144 bis 146° Siedepunkt liefs sich kein Phenylacetylen nachweisen.

Phenyl-  
acetylen.

Eine andere Bildungsweise des Acetenylbenzols giebt Friedel (1) an. Behandelt man nach ihm die Producte der Einwirkung des Phosphorchlorids auf Methylbenzoyl (Phenylmethylketon): das Methylchlorbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$  und das gechlorte Styrol (?)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2$ , bei 120° in geschlossenen Gefäfsen mit sehr concentrirter alkoholischer Kalilauge, so erhält man auf Zusatz von Wasser eine Oelschicht, leichter als Wasser, von aromatischem Geruch, die sich durch ihre Reactionen als Acetenylbenzol erweist. Die Reihenfolge der Verwandlungen ist ausdrückbar durch:



Ebenso stellte Friedel (2) früher das Allylen dar. Ueberhaupt lassen sich die wahren Homologen des Acetylen, die die charakteristischen Reactionen mit Metallsalzlösungen zeigen, allgemein aus den acetylhaltigen Ketonen darstellen.

(1) Compt. rend. LXVII, 1192; Zeitschr. Chem. 1869, 123. —

(2) Jahresber. f. 1864, 491.

Phenyl-  
acetylen.

So stellte Friedel aus dem Methylbutyryl mit Phosphor-  
superchlorid ein Gemenge von Chloriden und hieraus durch  
Behandlung mit alkoholischer Kalilauge bei  $140^{\circ}$  das Propyl-  
acetylen dar. Es scheidet sich auf Wasserzusatz als leichtes  
Oel von lauchartigem Geruch ab. Es geht unter  $50^{\circ}$  über,  
giebt mit Kupferchlortür einen gelben, mit Silbernitrat einen  
weißen Niederschlag, aus denen durch Salzsäure unver-  
ändertes Propylacetylen abgeschieden wird. Auf Platin-  
blech erhitzt bräunt sich der Kupferniederschlag Anfangs,  
zersetzt sich dann plötzlich, jedoch ohne Detonation, unter  
Entwicklung brauner Dämpfe.

Alkohole.  
Bildung von  
Alkoholen  
aus Säuren.

A. Strecker hatte vor einigen Jahren bei der Oxy-  
dation der Buttersäure durch Braunstein und Schwefelsäure  
ein ätherartiges Product erhalten, dessen genauere Unter-  
suchung O. Veiel (1) übernahm. Zu einem Gemenge  
gleicher Volume englischer Schwefelsäure und Wasser, das  
mit gepulvertem Braunstein vermischt und in einer Retorte  
erhitzt wird, tröpfelt man allmählig reine Buttersäure, bis  
der Braunstein wesentlich verschwunden ist. Das Destillat  
theilt sich in zwei Schichten; nach der Neutralisation mit  
kohlens. Natron destillirt man es, und erhält eine äther-  
artige Schichte über Wasser, die nach dem Trocknen über  
Chlorcalcium bei  $116^{\circ}$  zu sieden beginnt; der Siedepunkt  
stieg allmählig bis  $145^{\circ}$ . Die Analyse ergab eine der For-  
mel  $C_{6\frac{1}{2}}H_{13}O_2$  nahezu entsprechende Zusammensetzung.  
Durch Zerlegung des Aethers mit Kalilauge wurde nur  
Buttersäure (und Alkohole) erhalten. Veiel schließt hier-  
aus, daß das Oxydationsproduct der Buttersäure aus einem  
Gemenge von Buttersäureäthern bestehe, worunter der  
*Buttersäure - Propyläther*  $C_7H_{14}O_2$  vorherrsche, während

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 160.

ohne Zweifel auch niedere homologe Glieder entstanden  
 seien. Bildung von  
Alkoholen  
aus Säuren.

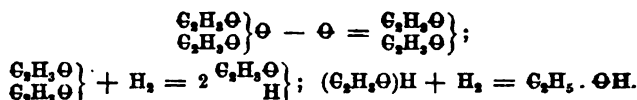
Aus Valeriansäure wurde bei gleicher Behandlung ebenfalls eine Aetherart erhalten, als deren Spaltungsproduct mit Kalilauge Valeriansäure nachgewiesen wurde. Die Zusammensetzung des Aethers entsprach der Formel  $C_5H_{12}O_2$ , wonach er *Valeriansäure-Methyläther* war. Die Ausbeute an Aether war hierbei noch geringer als bei der Buttersäure und betrug auf  $\frac{1}{2}$  Pfund Säure nur etwa 1 Drachme. Nichtflüchtige Oxydationsproducte wurden hierbei nicht erhalten.

E. Linnemann (1) reducirte das Essigsäureanhydrid zu Aethylalkohol. Zu 4 pC. Natrium enthaltendem Amalgam läßt man allmählig Essigsäureanhydrid unter Abkühlung zufließen; doch hat man hierbei Sorge zu tragen, daß die Masse nicht erhärtet. Sobald bei weiterem Schütteln und Stehen keine Erhitzung mehr eintritt und der Kolbeninhalt trocken und staubig erscheint, fügt man Schnee hinzu und schüttelt. Der Schnee zergeht unter bedeutender Kälteerzeugung, und das Amalgam zerfließt fast ohne Gasentwicklung. Man giebt nun noch Wasser, etwas frisches Amalgam hinzu, läßt stehen, entfernt etwas ölige Substanz durch Filtration, neutralisirt mit Pottasche, zieht ab und entwässert den Alkohol mit Pottasche. Es bildet sich so gewöhnlicher Aethylalkohol. Das Product siedet nach häufiger Rectification bei 77 bis 77°5. (bei 0,742 M.); sein spec. Gewicht wurde bei 19° zu 0,8086 gefunden (verglichen mit Wasser von gleicher Temperatur).

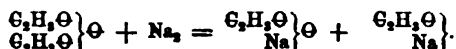
Linnemann giebt zur Erklärung der Bildung des Alkohols aus Essigsäureanhydrid folgende Gleichungen, welche die successive Umwandlung in Acetyl, Aldehyd und Alkohol repräsentiren :

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 249; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 143.

Bildung von  
Alkoholen  
aus Aethern.



Linnemann giebt nicht an, was aus dem Sauerstoff wird, der dem Anhydrid entzogen wurde. Wahrscheinlicher möchte die Annahme sein, daß sich zuerst essigs. Natron und Natriumaldehyd bildet, welches letztere durch Wasser in Aldehyd und Natronhydrat verwandelt wird :



Aether-  
natron.

A. Geuther und E. Scheitz (1) berichten über die durch Einwirkung von Natrium auf absoluten Alkohol entstehenden Krystalle von *Aethernatron*. — Wendet man 1 Th. Natrium auf 10 Th. Alkohol an, so befindet sich nach Beendigung der Reaction Alles in Lösung, oder ist wenigstens durch Erwärmen leicht in dieselbe zu bringen; wendet man nur 8 Th. Alkohol an, so ist schon anhaltende Erwärmung nöthig, um dies zu erreichen, und bei noch weniger Alkohol, etwa 6 Th., gelingt es gar nicht mehr, auch wenn man noch während der Einwirkung für genügende Erwärmung Sorge trägt : das Natrium überzieht sich mit weißen undurchsichtigen, unkrystallinischen Krusten, welche die weitere Einwirkung sehr verlangsamen. Dieselben lösen sich leicht, wenn man mehr absoluten Alkohol zuflügt, und es erscheinen dann beim Erkalten, wie in den übrigen Fällen, die langen durchsichtigen Krystallnadeln. Erst bei 180° wird die Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NaO}$  von Weingeist frei erhalten; sie erscheint vollkommen unkrystallinisch und zeigt an vielen Stellen noch die Gestalt der ursprünglichen Krystalle, nur in verwittertem Zustande. — Wird in einem einseitig zugeschmolzenen Rohre 1 Th. Natrium in 8 Th. Alkohol durch Erwärmung gelöst, dann

(1) *Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw.* IV, 16; *Zeitschr. Chem.* 1868, 378; *Chem. Centr.* 1868, 847.

völlig zugeschmolzen, nach dem Erkalten die Mutterlange rasch von den Krystallen entfernt, diese entweder sogleich oder nach dem Abwaschen in Aether, wobei sich freilich ein grosser Theil löst, mit Fließpapier abgetrocknet, so besitzen die Krystalle die Formel  $C_8H_6NaO \cdot 2 C_8H_6O$ . Absoluter Alkohol löst dies Salz noch leichter als Aether. Die Krystalle verwittern im Vacuum über Schwefelsäure und verlieren dabei den ganzen Gehalt an Weingeist (57,2 pC.).

Aether-  
natron.

Nach K. Lisenko (1) wirkt eine Mischung gleicher Aetherarten Vol. Jodäthyl und trockenen Aethers leicht auf jods. Silber ein. Steigt die Temperatur nicht über  $+10^\circ$ , so bleibt die Flüssigkeit farblos und der Aether zersetzt sich nicht. Man läßt die Einwirkung fortgehen, bis eine Probe des Silberniederschlags beim Glühen an Gewicht nicht mehr abnimmt (für 100 Grm. jods. Silber etwa nach 6 Tagen). Die ätherische Lösung destillirt zwischen  $37$  und  $40^\circ$  über. Setzt man Wasser zu und leitet einen Luftstrom hindurch, so verflüchtigt sich der Aether und die Flüssigkeit sinkt in dem Wasser unter. Weiter konnte der Jodsäureäther nicht isolirt werden. Die Flüssigkeit siedet unter Zersetzung bei  $75^\circ$  und es scheiden sich Krystalle (vielleicht  $HJO_3$ ) und Jod ab. Auch die Destillation im Vacuum ergab kein besseres Resultat. — Bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Jodsäureäther scheiden sich keine krystallinischen Producte ab, und scheint Jodsäureamid nicht zu existiren.

Aetherarten.

Leitet man, nach Th. v. Purgold (2), Chloräthyl bei  $0^\circ$  auf Schwefelsäureanhydrid, so wird letzteres allmählig flüssig, doch enthält die entstandene Flüssigkeit beide Körper noch unverbunden in ansehnlicher Menge. Erhitzt man das Gemenge auf  $100^\circ$ , so bräunt es sich unter Entwicke-

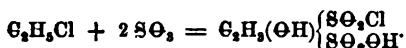
(1) Zeitschr. Chem. 1868, 455; Bull. soc. chim. [2] X, 454. —

(2) Compt. rend. LXVII, 451; Zeitschr. Chem. 1868, 669.

Aether-  
arion.

lung von schwefliger Säure; schüttet man sie tropfenweise in Wasser von 0°, so scheidet sich unten eine Oelschicht ab, die gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck zersetzt sich das Oel etwas über 100°, im Vacuum geht es unter Hinterlassung eines gefärbten öligen Rückstandes fast vollständig bei 70 bis 110°, größtentheils bei 70 bis 90° über. Der so erhaltene *Chlorschwefelsäureäther*,  $C_2H_5ClSO_3$ , siedet nach mehrmaliger Rectification bei 80 bis 82° und entsteht durch directe Vereinigung von Chloräthyl und Schwefelsäureanhydrid. Er ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von lebhaftem, die Augen angreifendem Geruch. Das specif. Gew. ist 1,379 bei 0°, 1,3556 bei 27° und 1,324 bei 61°. Der Ausdehnungscoefficient ist 0,0006393 für 0 bis 27°, 0,0007155 für 27 bis 61°. Er ist in kaltem Wasser fast unlöslich und löst sich in heißem unter geringer Zersetzung. Mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt liefert er Aether, etwas Chloräthyl, Salzsäure und Schwefelsäure. Ebenso zersetzt er sich mit Alkohol, nur bildet sich Chloräthyl durch Einwirkung der Salzsäure. Mit essigs. Natron in concentrirter wässriger Lösung bildet er Essigäther, schwefels. Natron und Essigsäure. Er hat die Formel  $C_2H_5O \cdot SO_2 \cdot Cl$ . Die Lösungen freier oder kohlen. Alkalien wirken in der Kälte nur langsam ein, beim Erhitzen lebhafter: es bilden sich Spuren eines organischen Salzes neben Chlormetall und schwefels. Salz. Energetischer wirken die alkoholischen Lösungen. Wässriges Ammoniak wirkt lebhaft und liefert eine krystallinische organische Verbindung, vielleicht ein Isomeres des Taurins. — Läßt man ein Gemenge von flüssigem Chloräthyl und viel überschüssigem Schwefelsäureanhydrid in einer zugeschmolzenen Röhre die gewöhnliche Temperatur annehmen und schüttelt hierauf, so erhitzt es sich stark und man erhält eine einzige gelbliche Flüssigkeit, die sich in Wasser vollständig auflöst. Diese Lösung wurde mit kohlen. Baryt gesättigt, filtrirt, der Baryt mit Kaliumcarbonat ausge-

fällt und die Lösung verdunstet. Der Rückstand wurde mit siedendem Alkohol ausgezogen: es blieb Chlorkalium zurück und aus der Lösung krystallisirte beim Erkalten ein Kalisalz in hübschen weissen Nadeln, dessen Kaligehalt der Formel  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})\left\{\begin{smallmatrix} \text{SO}_3\text{K} \\ \text{SO}_3\text{K} \end{smallmatrix}\right.$  entsprach. Die Bildung erklärt sich durch die Gleichung:

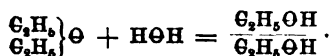
Aether-  
arten.

Ein wahrscheinlich identisches Kalisalz konnte auch in geringer Menge aus den Waschwassern des Chlorschwefelsäureäthers erhalten werden.

J. Regnault und Adrian (1) theilen Versuche mit über die Löslichkeit des Aethers in Zuckerlösung, speciell über Zusammensetzung und Bereitung des Aethersyrups.

Aethyläther.

Erhitzt man, nach E. Erlenmeyer und Tscheppe (2), Aether mit Wasser, dem eine kleine Spur Schwefelsäure zugefügt ist, längere Zeit zwischen 150 und 180°, so bildet sich Alkohol nach der Gleichung:



A. Ladenburg und H. Wichelhaus (3) studirten die Einwirkung des Broms auf Aetherarten. Nur die eine der beiden Gruppen äthoxylhaltiger Körper wird durch Brom zersetzt, diejenige nämlich, welche dem eigentlichen Aether am nächsten steht, während auf Verbindungen, die das Alkoholradical mit einer Carboxylgruppe verbunden enthalten, die Reaction nicht anwendbar ist. — Essigäther, Oxal- und Benzoëäther liefern z. B. kein Bromäthyl. —

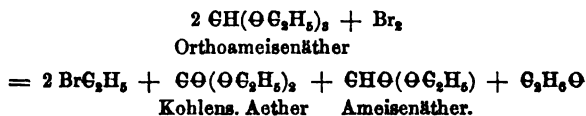
Brom und  
Aetherarten.

(1) J. pharm. [5] VII, 5. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 343. — (3) Bull. soc. chim. [2] IX, 356; Chem. Centr. 1868, 719 und 1009; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 33; Ann. Chem. Pharm. CLII, 163; Zeitschr. Chem. 1868, 413.

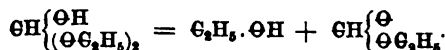


Brom und  
Aetherarten.

Der Kay'sche (dreibasische oder Ortho-) Ameisensäureäther (1) wurde zu diesen Versuchen nach einer modificirten Methode dargestellt. Man liefs ein Gemisch von absolutem Alkohol und Chloroform zu der berechneten Menge Natrium tropfen, die sich unter einer Aetherschicht befand. Es findet Anfangs sehr lebhafte Reaction statt. Nach Beendigung wird zuerst im Wasserbad und dann im Oelbad abdestillirt; das über 110° Uebergehende wird gewaschen, getrocknet und rectificirt. So wurden aus 170 Grm. Natrium (ca 300 Grm. Chloroform und 350 Grm. absolutem Alkohol) 50 Grm. Orthoameisenäther von dem Siedepunkt 146 bis 148° erhalten. Jede Feuchtigkeit ist hierbei zu vermeiden. Brom wirkt hierauf schon in der Kälte ein, und bei Destillation erhält man folgende Producte:



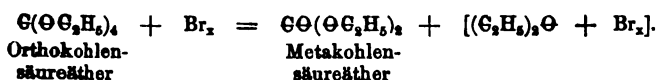
Da hierbei kein Bromwasserstoff auftritt, so muß derselbe zersetzend auf noch vorhandenen Kay'schen Aether gewirkt haben, unter Bildung von Bromäthyl und einer zwischen dem Aethyläther des Methylglycerins (Orthoameisenäther) und diesem Glycerin selbst stehenden Verbindung  $\text{GH}\left\{\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ (\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix}\right.$ , die sich jedoch bei der Destillation in Alkohol und gewöhnlichen (Meta-) Ameisenäther spaltet:



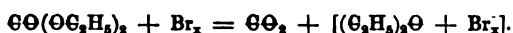
Hierfür spricht auch der Umstand, daß Brom auf den zwischen 50 und 100° siedenden Theil unter Bromwasserstoffentwicklung einwirkt und daß diese Fraction Ameisensäureäther enthält. — Auch der Orthokohlensäureäther (2) wird in der Kälte von Brom angegriffen, allein die Reac-

(1) Jahresber. f. 1854, 550. — (2) Jahresber. f. 1864, 476.

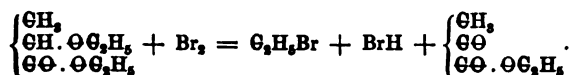
tion wird nur durch Erwärmen zu Ende geführt. Es bildete sich Metakohlensäureäther, Bromäthyl und in geringer Menge Bromal, welch' letztere hierbei erst durch die Einwirkung von Brom auf den entstandenen Aether sich bilden :



Analog liefert der Metakohlensäureäther (Siedepunkt 126°) beim Erwärmen mit Brom Bromäthyl und Bromal unter Entweichen von Kohlensäure :



Aethylglycolsäure mit Brom erwärmt lieferte Bromäthyl, wahrscheinlich neben Glyoxalsäure und Glycolsäure. — Aethylmilchsäureäther wird erst gegen 100° von Brom angegriffen und lieferte unter Bromwasserstoffentwicklung Bromäthyl und eine zwischen 120 und 250° übergehende Flüssigkeit. Diese gab beim Kochen mit Baryhydrat ein amorphes Barytsalz, welches, in der von Finckh (1) für die Brenztraubensäure angegebenen Weise weiter behandelt, eine flüssige Säure (nicht Uvitinsäure) gab. Doch entstand wohl Brenztraubensäureäther nach folgender Gleichung :



H. Wichelhaus (2) hat zur Entscheidung der Frage, ob der Phosphor stets als dreiwertiges oder auch als fünfwerthiges Element zu betrachten sei, Untersuchungen ausgeführt, deren Einzelheiten wir hier mittheilen, nach-

Phosphor-  
äthylverbin-  
dungen.

(1) Jahresber. f. 1862, 301. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 77; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 257; Chem. Centr. 1868, 1012; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 444.

Phosphor-  
äthylverbindungen.

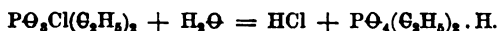
dem wir das Endresultat derselben schon S. 148 angeführt haben.

Die Versuche, die Wichelhaus zur Entscheidung dieser Frage ausführte, sind folgende. Um die Aethoxylderivate der Chlorverbindungen des Phosphors in größeren Mengen zu erhalten, läßt man je nach den anzuwendenden Mengenverhältnissen Alkohol, der absolut wasserfrei sein muß, zu  $\text{PCl}_3$ , bezw.  $\text{POCl}_3$ , oder die letzteren Körper zu Alkohol tropfenweise zuziessen, während mit Eis stark abgekühlt und so das Entweichen von Salzsäure während der Reaction beinahe vollständig vermieden wird. Aus dem so erhaltenen Gemische wird dann die Salzsäure durch einen anhaltenden Strom trockener Kohlensäure verdrängt, und während die letztere noch durchstreicht, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, wenn in der Kälte kein Entweichen mehr stattfindet. Die rückständigen Producte werden, so weit dies möglich ist, im Wasserstoffstrom destillirt und durch Rectification gereinigt. Bei genauer Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln erhält man die chlorfreien Producte in nahezu theoretischen Mengen, und die noch chlorhaltigen, sofern sie sich ohne vollständige Zersetzung destilliren lassen, ziemlich leicht und annähernd rein. Die entstehenden Körper sind folgende :

- 1) Aethylphosphorigsäurechlorid :  $\text{PCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} = \text{HCl} + \text{PCl}_2.(\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5)$
- 2) Diäthylphosphorigsäurechlorid :  $\text{PCl}_3 + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{O} = 2 \text{HCl} + \text{PCl} . (\text{O} . \text{C}_2\text{H}_5)_2$
- 3) Phosphorigsäureäthyläther :  $\text{PCl}_3 + 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{O} = 3 \text{HCl} + \text{P} . (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- 4) Aethylphosphorsäurechlorid :  $\text{POCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} = \text{HCl} + \text{POCl}_2.(\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5)$
- 5) Diäthylphosphorsäurechlorid :  $\text{POCl}_3 + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{O} = 2 \text{HCl} + \text{POCl} . (\text{O} . \text{C}_2\text{H}_5)_2$
- 6) Phosphorsäureäthyläther :  $\text{POCl}_3 + 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{O} = 3 \text{HCl} + \text{PO} . (\text{O} . \text{C}_2\text{H}_5)_3$

1 und 3 : Aethylphosphorigsäurechlorid und Phosphorigsäureäthyläther sind von Menshutkin (1) und von Railton (2) beschrieben. 2 und 5 : Die durch Einwirkung

von 2 Mol. Alkohol entstehenden Körper lassen sich nicht unzersetzt destilliren. Die Existenz des ersteren wurde durch ein Umwandlungsproduct und dessen Ueberführung in Aethylphosphorsäure festgestellt (siehe unten). Ebenso geht die Existenz des zweiten aus der Bildung diäthylphosphors. Salze hervor :



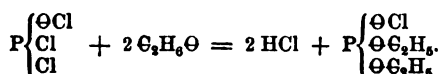
4 : Aethylphosphorsäurechlorid ist ein dünnflüssiges, in Aether unlösliches, aber damit leicht zersetzliches Oel, das im Wasserstoffstrom destillirt werden kann und ziemlich constant bei 167° siedet, unter geringer Zersetzung. Es zerfließt an der Luft zu syrupartiger Aethylphosphorsäure,  $\text{PO}_4\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}_2$ . Hier, wie bei Zersetzung mit Wasser, bildet sich in geringer Menge Oxalsäure. 6 : Phosphorsäureäthyläther, der schon von Schiff (1) in dieser Weise erhalten wurde, siedet im Wasserstoffstrom constant bei 203°. — Daß diese Körper Aethoxylgruppen enthalten, geht daraus hervor, daß sie äthylirte Säuren des Phosphors sind oder solche bei der Zersetzung mit Wasser liefern. Wenn auch äthylphosphorige Säure nicht bekannt ist und auch nicht aus Aethylphosphorigsäurechlorid erhalten wird, so zeigt doch die Gesetzmäßigkeit der Siedepunktsdifferenzen (39° für  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ), daß das Aethylphosphorigsäurechlorid ein Aethoxyderivat ist. — Wendet man an der Stelle des Alkohols Mercaptan an, so verlaufen diese Reactionen in ähnlicher Weise und bilden sich ohne Zweifel analoge schwefelhaltige Producte. Doch zersetzen sich diese letzteren nicht nur bei noch so vorsichtiger Destillation unter Ausscheidung von Phosphor und Schwefel, sondern sie zeigen diese Zersetzbarkeit auch in ihren Umwandlungsproducten.

Aus dem Aethylphosphorigsäurechlorid wird die Aethylgruppe durch Chlor oder Brom mit Leichtigkeit eliminiert,

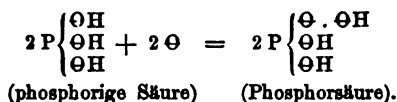
(1) Jahresber. f. 1857, 101.



und

Phosphorox-  
äthylverbindungen.

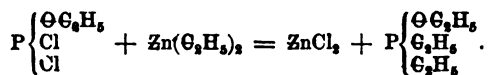
Auf die vom Phosphoroxchlorid abgeleiteten Körper 4 und 5 ist Chlor ohne Einwirkung und Brom hat Zersetzung zur Folge : es läßt sich zwar durch Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenen Röhren noch Aethyl als Bromäthyl abspalten, aber es bilden sich hierbei schon in den Röhren klebrige Massen und die an der Luft stark rauchenden Producte geben mit Wasser Phosphorsäure, als Beweis einer eingreifenderen Umwandlung. Dasselbe Verhalten zeigt der Phosphorsäureäthyläther. Auch diese Zersetzungen erklären sich naturgemäß, wenn man die Formel  $PCl_2(\Theta Cl)$  für das Phosphoroxchlorid annimmt und die Einwirkung von Chlor und Brom als Verwandlungen je einer Aethoxylgruppe dieser Körper in Chloroxyl ( $\Theta Cl$ ) oder Bromoxyl ( $\Theta Br$ ) auffaßt. Die Annahme von Chloroxyl im Phosphoroxchlorid erklärt auch die oxydirende Wirkung, die sich beim Zerfließen des äthylhaltigen Derivats durch Bildung von Oxalsäure zu erkennen giebt. Dazu kommt noch die Beziehung des Phosphoroxchlorids zur Phosphorsäure. Die Oxydation der phosphorigen Säure ist nach der Art der Einwirkung des Broms auf Phosphorsäureäthyläther aufzufassen, als Vertretung von Wasserstoff durch Hydroxyl :



Das *Triäthylphosphinoxyd* stellte Er durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Aethylphosphorigsäurechlorid dar. Die Mischung dieser beiden Körper wurde, um jede Oxydation während des Versuchs zu vermeiden, in einem mit Leuchtgas gefüllten Apparat vorgenommen. Anfangs ruft jeder Tropfen des Chlorids lebhaftes Zischen im Zinkäthyl hervor und muß die Masse gekühlt werden, gegen Ende un-

Phosphorox-  
äthylverbin-  
dungen.

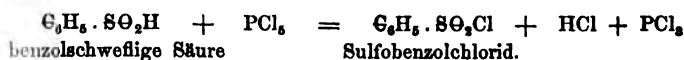
terstützt man die Einwirkung durch gelindes Erwärmen. Das Product aus je 1 Mol. ist eine klare dicke Flüssigkeit: es löst sich in Wasser ohne Reaction und ohne Ausscheidung auf, enthält also weder Triäthylphosphin, noch Zinkoxyd. Dagegen liefs sich leicht Chlorzink nachweisen und schied sich auf Zusatz von festem Kali Triäthylphosphin-oxyl als dickes Oel auf der Oberfläche aus, indem zugleich der widrige Geruch nach Phosphorbasen auftrat. Man hat also die Gleichung :



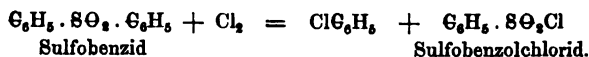
Das Triäthylphosphin-oxyl ist also Diäthyläthoxyphosphin, ein Mittelglied zwischen Triäthylphosphin und Phosphorigsäureäthyläther; seine Constitution ist der des Phosphoroxchlorids analog: beide Körper bilden sich auch bei directer Einwirkung von Sauerstoff auf  $\text{PCl}_3$  und  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  durch Einschiebung des Sauerstoffs zwischen zwei vorher direct verbundene Atome oder Gruppen, wie auch die dem Triäthylphosphin-oxyl entsprechende Schwefelverbindung durch directe Einwirkung von Schwefel auf  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  entsteht.

Betrachtet man die verschiedenen Einwirkungen des Fünffach-Chlorphosphors, so sind zu unterscheiden:

1. Substitution von H durch Cl unter Entwicklung von Salzsäure und Hinterlassung von Phosphorchlorür:



Das Phosphorchlorid wirkt hier als Träger von Chlor, der dessen Wirkung verstärkt, wie ja diese Reaction auch unter günstigen Umständen durch freies Chlor bewirkt wird:



2. Einführung von Chlor an die Stelle von Sauerstoff in Verbindungen, wie Aceton oder Chinon, unter Bildung von Phosphoroxchlorid:

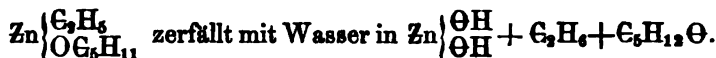
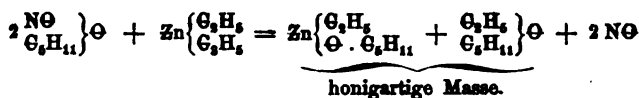




Zinkäthyl.

H. Gal (1) giebt an, daß bei der Einwirkung von gasförmigem Chlorcyan auf Zinkäthyl, das bei 98° siedet, Cyanäthyl (Propionitril) entsteht und nicht das bei 82° siedende *Aethylcarbylamin*, welches aus Cyansilber und Jodäthyl erhalten wird.

E. T. Chapman und M. H. Smith (2) beschreiben im Anschluß an Ihre früheren Angaben (3) das Verhalten von Zinkäthyl zu salpetrigs. und salpeters. Amyläther. — Unverdünntes Zinkäthyl wirkt unter Feuererscheinung sehr heftig auf salpetrigs. Amyl ein. Gießt man eine sehr verdünnte ätherische Lösung von Zinkäthyl in überschüssiges salpetrigs. Amyl, so bildet sich ein Gas, anscheinend Stickoxyd, und eine feste honigartige Masse, die mit Wasser behandelt Amylalkohol, Aethylalkohol, Aethylwasserstoff und wahrscheinlich auch Aethylamyläther liefert. Chapman und Smith drücken den Vorgang durch folgende Gleichung aus :



Der Aethylalkohol entsteht wohl durch Einwirkung des Wassers auf den Aethylamyläther. — Wird überschüssiges, mit dem 4- bis 6fachen Volum trockenen Aethers verdünntes Zinkäthyl tropfenweise mit salpetrigs. Amyl versetzt, so verläuft die Reaction in derselben Weise, nur tritt das Stickoxyd nicht in freiem Zustande auf, sondern verbindet sich mit überschüssigem Zinkäthyl zu dem Frankland'schen dinitroäthyls. Zinkoxyd-Zinkäthyl (4) :

(1) Compt. rend. LXVI, 48; Bull. soc. chim. [2] IX, 305; J. pharm. [4] VIII, 119; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 126; Chem. Centr. 1868, 623; Zeitschr. Chem. 1868, 252. — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 174; Chem. Centr. 1868, 439; Zeitschr. Chem. 1868, 536. — (3) Jahresber. f. 1866, 529; f. 1867, 547. — (4) Jahresber. f. 1866, 554.



Zinkäthyl.

Letztere Verbindung lieferte mit Barytwasser das zerfließliche Barytsalz und dieß mit Kupfervitriol das charakteristische Kupfersalz der Dinitroäthylsäure. — Wird das Zinkäthyl vor der Einwirkung nur mit wenig Aether vermischt, so bildet sich Triäthylamin :



Der für Triäthylamin erklärte Körper besaß basische Eigenschaften und lieferte bei der Oxydation nur Essigsäure, indem es die für Triäthylamin sich berechnende Sauerstoffmenge verbrauchte. — Wird Zinkäthyl mit salpeters. Amyl in einer Kohlensäureatmosphäre gemischt, so tritt keine Reaction ein. Bringt man dieß Gemenge jedoch nur einen Augenblick mit Luft in Berührung, so explodirt es unter lebhafter Feuererscheinung. Wird es nur bis 40° erhitzt, so explodirt es momentan und zwar heftiger, als irgend ein anderes Gemisch. Mischung mit Aether ermöglicht die Vornahme der Reaction, die dann erst ungefähr bei 100° eintritt und Producte tiefer gehender Zersetzung liefert.

Nach C. Friedel und A. Ladenburg (1) erhält man den Monochlorkieselsäureäther  $\text{SiCl}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$  von Friedel und Crafts (2) leicht, wenn man 3 Mol. absoluten Alkohol zu 1 Mol. Siliciumchlorid tropfen läßt, das Product fractionirt und den gegen 156° übergehenden Antheil getrennt auffängt. Der Monochlorkieselsäureäther wirkt auf Zinkäthyl selbst beim Sieden nicht ein. Fügt man jedoch dem Gemenge (1 Mol. Zinkäthyl und 2 Mol. Monochlorkieselsäureäther) einige Stücke Natrium zu, so beginnt bei gelindem Erwärmen die Reaction, die sehr heftig wird, wenn man sie nicht mäßigt. Es entwickelt sich reichlich

Silicopropionsäureäther.

(1) *Compt. rend.* LXVI, 816; *Zeitschr. Chem.* 1868, 387; *Chem. Centr.* 1868, 567. — (2) *Jahresber. f.* 1863, 479; f. 1866, 488.

Silicopropionsäure-  
äther.

Gas, zuerst hauptsächlich Aethylchlorid, dann Aethyl und Aethylwasserstoff; das Natrium bedeckt sich mit Zinkstaub und verschwindet zuletzt, das flüssige Gemenge enthält dann Zink und Chlornatrium. Nach Beendigung der Gasentwicklung unterbricht man und destillirt. Durch mehrfache Fractionirung erhält man als Hauptproduct einen zwischen 159 und 162° übergehenden Körper  $\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$ , dem das specif. Gew. 0,9207 bei 0° zukommt und dessen Dampfdichtebestimmung 6,92 (ber. 6,65) ergab. Dieser Körper ist Monochlorkieselsäureäther, in dem Chlor durch Aethyl ersetzt ist, und erhält, analog dem dreibasischen Siliciumameisensäureäther (1),  $\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$ , den Namen *dreibasischer Silicopropionsäureäther* (2)  $\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$ . Man kann ihn auch als das Triäthylhydrin eines Glycerins betrachten, in dessen dreiatomigem Radical Allyl ( $\text{C}_3\text{H}_5$ ) ein At. Kohlenstoff durch Silicium ersetzt ist (Silicoallyl,  $\text{SiC}_2\text{H}_5$ ). Der Körper ist eine ätherische Flüssigkeit von angenehmem, an Kieselsäureäther erinnerndem Geruch. Er ist unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol und Aether. Durch Feuchtigkeit geht er allmählig in Alkohol und höher siedende Producte über, die sicherlich Polysilicate sind, analog den aus Kieselsäureäther gebildeten. Ammoniak und selbst alkoholische Kalilauge zersetzen ihn nicht vollständig. Er ist, wie das Siliciumäthyl, sehr beständig und wird durch Salpetersäure erst über 200° oxydirt. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn augenblicklich. Mit sehr concentrirter Kalilauge zersetzt er sich in der Wärme rasch unter Bildung zweier Schichten, welche durch Wasser unter Abscheidung von Oeltröpfchen beide gelöst werden. Neutralisirt man diese Lösung mit Salzsäure oder setzt man besser zur neutralen Flüssigkeit Salmiak, so scheidet

(1) Jahresber. f. 1867, 201. — (2) Die Bezeichnung Silicipropionsäureäther glauben die Verfasser für den entsprechenden Körper vorbehalten zu müssen, der das Radical  $\text{Si}_3\text{H}_5$  enthalten würde.

sich ein weißer flockiger kieselsäureähnlicher Niederschlag ab. Dieser Niederschlag stellt, über Schwefelsäure getrocknet, ein weißes Pulver dar, das, auf Platinblech erhitzt, verbrennt und schwarz wird. Er ist löslich in Kalilauge und durch Salzsäure von Neuem fällbar. Die schwach alkalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen weißen oder gelblichen Niederschlag, der in Ammoniak löslich ist und außer Silberoxyd eine Silico-Kohlenstoffsäure enthielt. Die Säure enthält Kohlenstoff, Wasserstoff und Silicium (gemengt mit etwas Kieselsäure) nach der Formel  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{H}$ . Die Kalilauge zersetzt also den neuen Aether nach der Gleichung :



analog der Zersetzung des dreibasischen Ameisensäureäthers von Kay (1):



Läßt man auf Monochlorkieselsäureäther bei Gegenwart von Natrium 1 Mol. Zinkäthyl (statt  $\frac{1}{2}$  Mol.) einwirken, so geht die Reaction gerade so vor sich, nur erhält man einen Körper, der bei niederer Temperatur siedet und viel mehr Kohlenstoff enthält. Dieser zwischen 155 und 156° siedende Körper hat die Formel  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$  und scheint durch Reduction des dreibasischen Silicopropionsäureäthers im Entstehungsmoment gebildet zu werden. Dieselbe Verbindung muß auch durch Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Dichlorkieselsäureäther entstehen.

A. Béchamp hat früher (2) angegeben, daß die Kreide (von Sens) für sich allein bei Abschlufs der Luft im Stande ist, Zucker oder Stärkekleister in Gährung zu versetzen, wobei Alkohol (in geringer Menge), ferner Buttersäure, Essigsäure und Milchsäure entstehen. Er nimmt

Silicopropionsäure-  
Aether.

Gährungs-  
producte des  
Weingeistes.

(1) Jahresber. f. 1854, 550. — (2) Jahresber. f. 1866, 668.

Gährungs-  
producte des  
Weingeistes.

in der Kreide das Vorhandensein von einem als *Microzyma cretae* bezeichneten Ferment an, das selbst bei der stärksten Vergrößerung im Mikroskop nur als kleiner beweglicher Punkt erscheint. Er hat später beobachtet, daß dieses Ferment im Stande ist, den Weingeist in Capronsäure zu verwandeln. In einer neuen Abhandlung (1) beschreibt Er jetzt zwei Versuche genauer. 42,5 Grm. absoluter Weingeist, 150 Grm. Kreide und 40 Grm. Syntonin (4 Grm. trockene Substanz) mit 3000 CC. Wasser versetzt gaben bei abgehaltener Luft nach 5 $\frac{1}{2}$  monatlichem Stehen bei 20 bis 30° 17,9 Grm. unveränderten Weingeist und 18 Grm. einer ölartigen, bei 198 bis 202° destillirenden Säure. In einem zweiten Versuch gaben 334 Grm. absoluter Weingeist mit 600 Grm. Kreide, 85 Grm. feinertheiltem Hammelfleisch (das mit schwach angesäuertem Wasser gewaschen und 72 Stunden der Luft ausgesetzt wurde) und 15 Liter Wasser, vom 20. April bis 21. August 228 Grm. unveränderten Weingeist und 75 Grm. Capronsäure (zwischen 180 und 220° siedend). Es entwickelte sich hierbei fortwährend Gas, das Anfangs nur wenig, allmählig mehr Kohlensäure enthielt und hauptsächlich aus Sumpfgas bestand.

Die Umwandlung des Weingeistes in Capronsäure drückt B é c h a m p durch folgende Gleichung aus :

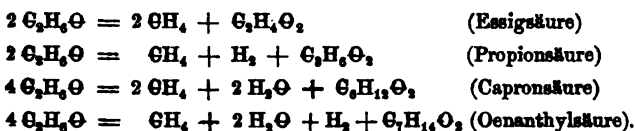


bemerkt jedoch, daß nicht die ihr entsprechende Menge von Wasserstoffgas aufgetreten sei. In geringer Menge entstehen außerdem noch neutrale flüchtige Körper, Fettsäuren von niederem und höherem Kohlenstoffgehalt und Ammoniak.

Nach beendigter Gährung wurde durch das Mikroskop kein anderes Ferment gefunden, als *Microzyma cretae*.

(1) Ann. chim. phys. [4] XIII, 103.

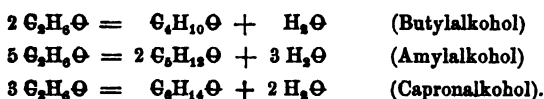
In einer folgenden Mittheilung (1) entwickelt B é c h a m p <sup>Gährungs-  
producte des  
Weingeistes.</sup> näher die Gleichungen, welche Seiner Ansicht nach die Bildung der verschiedenen Fettsäuren erklären; wir heben folgende heraus :



Hiernach ist zur Bildung der Capronsäure (des Hauptproducts der Gährung) das Freiwerden von Wasserstoff nicht erforderlich.

Weiterhin (2) theilt B é c h a m p Versuche mit zur Ermittlung der Natur des bei dieser Gährung gebildeten neutralen ölartigen Körpers. Nach wiederholten Destillationen über caustisches Kali wurde eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von eigenthümlichem, an Kartoffelfuselöl erinnerndem Geruch erhalten. Sie gab nach der Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure Fettsäuren, worunter besonders reichlich Capronsäure (durch die Analyse des Barytsalzes nachgewiesen) sich befand, aber auch andere Säuren, namentlich Valeriansäure, in geringer Menge gefunden wurden. Es waren bei der Gährung daher auch Capronalkohol, sowie wahrscheinlich noch andere homologe Alkohole entstanden.

B é c h a m p giebt hierfür folgende Bildungsgleichungen :



Der im vorigen Jahresbericht (3) besprochene Zweifel an der Existenz des normalen Propylalkohols wird durch eine Anzahl von Untersuchungen gehoben, welche densel- <sup>Propyl-  
alkohol.</sup>

(1) Compt. rend. LXVII, 558; Zeitschr. Chem. 1868, 702. —  
(2) Compt. rend. LXVII, 560. — (3) Jahresber. f. 1867, 566.

Propyl-  
alkohol.

ben theils künstlich darzustellen lehrten, theils sein Vorkommen in Fuselölen nachwiesen.

E. Linne mann (1) stellte den normalen Propylalkohol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , aus dem Aethylalkohol nach derselben Methode dar, wie Er den Aethylalkohol aus Methylalkohol erhielt (vgl. S. 413), indem Er ihn successiv in Propionitril, Propionsäure, zuletzt in Propionsäure-Anhydrid verwandelte und dieses mit Natriumamalgam reducirte. Aus der durch Destillation von 20 Kilogramm ätherschwefels. Kali mit 20 Kilogramm Liebig'schem Cyankalium erhaltenen Flüssigkeit wurde zunächst alles bis  $110^\circ$  Uebergehende abdestillirt, das Destillat zur Zerstörung des  $\beta$ -Cyanäthyls (Aethylcarbylamin) mit verdünnter Salzsäure übersättigt und wieder destillirt. Es blieb hierbei ein Gemenge der salzs. Salze von Mono-, Di- und Triäthylamin zurück, deren Entstehung hierbei nicht genügend aufgeklärt ist. Das Destillat wurde mit einer Lösung von kohlenst. Kali geschüttelt, das Propionitril abgehoben und nach Behandlung mit Chlorcalcium mit wenig Wasser geschüttelt und zuletzt mit trockenem kohlenst. Kali entwässert. Es siedete bei  $96$  bis  $97^\circ$ ; die Ausbeute daran betrug 2650 Grm. Zur Ueberführung des Nitrils in Propionsäure zieht Linne mann die Behandlung mit Schwefelsäure der mit alkoholischer Kalilauge vor, doch muß man folgende Verhältnisse beachten, da sonst Explosionen vorkommen können. Gleiche Gewichtstheile Propionitril und englische Schwefelsäure (letztere vor dem Vermischen mit 3 Th. Wasser auf 7 Th. Schwefelsäure verdünnt) werden in kleinen Portionen vermengt und erst nach dem Erkalten Alles zusammengeworfen. Nach 12stündigem Stehen erhitzt man 6 Stunden im Wasserbad mit Rückflusskühler, worauf beim Erkalten zwei Schichten entstehen, deren untere krystallisirt. Letztere wird unter Zusatz von Wasser, die obere für sich de-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 251; Zeitschr. Chem. 1869, 144.

stillirt, das Destillat schwach mit Natronlauge übersättigt und das noch unzersetzte Nitril abdestillirt. Die alkalische Lösung wird unter Zusatz von etwas Aetznatron bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht, mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft. Es zeigte sich hierbei, daß das propions. Natron aus heißen Lösungen beim Erkalten eben so gut krystallisirt, wie das essigs. Natron, und daß es nach dem Schmelzen nicht leicht zerfließlich ist. Die Propionsäure wurde aus dem geschmolzenen und fein gepulverten Natronsalz durch Ueberleiten trockenen Salzsäuregases abgeschieden, vom Kochsalz abdestillirt und durch einen trockenen Luftstrom von Salzsäure befreit. Die reine Säure kochte bei 745 MM. Bar. bei 139° und hatte ein specif. Gew. = 0,992 bei 18°. Sie wurde mit der zur Ueberführung in Propionylchlorid theoretisch nothwendigen Menge von Phosphorchlorür gemischt, im Wasserbad erwärmt, zuletzt mit aufwärts gerichtetem Kühler längere Zeit gekocht und die dabei entweichende Salzsäure, welche viel Propionylchlorid in Dampfform entführt, in kohlen. Natron geleitet. Das Propionylchlorid wird mit fein pulverisirtem geschmolzenem propions. Natron zusammengebracht, längere Zeit erhitzt und abdestillirt. Durch fractionirte Destillation wurde hierbei das reine Anhydrid als farblose, genau wie Essigsäure-Anhydrid riechende Flüssigkeit von 1,01 specif. Gew. bei 18° erhalten, die bei 164 bis 166° kochte.

Die Umwandlung des Anhydrids in Propylalkohol geschah mittelst Natriumamalgam in der nämlichen Weise, die bei der Verwandlung des Essigsäureanhydrids in Aethylalkohol (S. 413) näher beschrieben ist.

Der so erhaltene normale Propylalkohol ist eine farblose, schwach weingeistig riechende, in allen Verhältnissen mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die zwischen 84 und 91° siedet, also nicht absolut rein ist. Das daraus durch Jod und Phosphor dargestellte *Propyljodid* hat ein specif. Gew. von 1,7012 bei 21° und siedet bei 101°,5 bei 740 MM. Druck,



Propyl-  
alkohol.

also etwa um  $12^{\circ}$  höher als das Isopropyljodid. Das *Propylbromid*, aus dem Alkohol und rauchender Bromwasserstoffsäure dargestellt, in eine in Wasser untersinkende, bei  $68$  bis  $72^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, scheint also mit dem von Fittig aus Gährungsalkohol erhaltenen Propylbromid identisch zu sein.

Bei der Oxydation mit Chromsäure erhält man aus dem Alkohol endlich ohne Kohlensäureentwicklung Propionsäure, deren Zusammensetzung  $C_3H_5O_2$  durch die Analyse des Silbersalzes constatirt wurde. Der Alkohol ist hiernach unzweifelhaft der normale Propylalkohol.

H. Yssel de Schepper und P. Tak (1) kochten den bei  $93$  bis  $98^{\circ}$  siedenden Theil eines Fuselöls aus Kornbranntwein 24 Stunden lang bei aufgerichtetem Kühler mit Aetzkali und destillirten dann ab. Das Destillat, durch Natriumcarbonat entwässert, enthielt einen constant bei  $83$  bis  $84^{\circ}$  siedenden Propylalkohol, der ein bei  $72$  bis  $91^{\circ}$  siedendes Jodid lieferte.

J. Pierre und E. Puchot (2) zeigten, daß bei der Destillation der gegohrenen Runkelrübenmelasse Aldehyd erhalten wird, und daß die gegen das Ende der Rectification übergehende alkoholische Flüssigkeit außer Amylalkohol auch Butyl- und Propylalkohol enthält. Der Butylalkohol siedete bei  $107^{\circ},5$ , hatte ein specif. Gew. von  $0,817$  bei  $0^{\circ}$ ,  $0,809$  bei  $11^{\circ}$ ,  $0,774$  bei  $55^{\circ}$ ,  $0,732$  bei  $100^{\circ}$ . Das daraus erhaltene Jodid siedete bei  $122^{\circ},5$ , das Acetat bei  $116^{\circ}$ . Der *Propylalkohol* siedete bei  $98^{\circ},5$ , hatte bei  $0^{\circ}$  ein specif. Gew. von  $0,820$ , bei  $10^{\circ},3$   $0,812$ , bei  $51^{\circ},1$   $0,780$ , bei  $84^{\circ}$   $0,749$ . Das Jodid siedete bei  $104^{\circ},5$ , das Acetat bei  $105^{\circ}$ . Die Acetate nähern sich in ihren Eigenschaften den isomeren Butyraten; sie haben wie diese angenehmen Fruchtgeruch.

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 520; Buß. soc. chim. [2] X, 418. —

(2) Compt. rend. LXVI, 302; Zeitschr. Chem. 1868, 351; Chem. Centr. 1868, 989.

R. Fittig (1), in Gemeinschaft mit J. König und H. Schaeffer, wies die Existenz des normalen Propylalkohols in den Gährungsalkoholen nach. Ein mit Aethyl- und Amylalkohol verunreinigtes, als Propylalkohol bezeichnetes käufliches Product wurde mit Brom und Phosphor bromirt und die Bromide fractionirt. Es wurde ein constant bei 71 bis 71,5 siedendes Propylbromid erhalten, das frisch destillirt farblos und wasserhell war, beim Aufbewahren am Lichte sich jedoch schwach gelblich färbte. Die Vergleichung der Siedepunkte :

		Diff.	
Methylbromid	$\text{CH}_3\text{Br} + 18^\circ$	} 29°	
Aethylbromid	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + 42$		
Propylbromid	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} + 71$	} 29°	
(normal)			$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 60 bis 63° (Isopropylbromid)

zeigt, dass dies das Bromid des normalen Propylalkohols ist. — Bei der Einführung des Radicals desselben in Benzol und Toluol lieferte es nur Propylbenzol und Propyltoluol. Das Propylbenzol siedet constant bei 157° bis 157,5, ist also nicht identisch mit Cumol aus Cuminsäure (151 bis 152°), welch letzteres wohl Isopropylbenzol ist. Beide liefern bei Oxydation Benzoësäure. — Das Propyltoluol siedete bei 178 bis 179°. Es verband sich mit Schwefelsäure zu einer Sulfosäure, deren Barytsalz in Alkohol und Wasser löslich war und aus letzterem in farblosen Blättchen  $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 \cdot \text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$  krystallisirte, also mit dem aus dem Cymol des Römisch-Kümmelöls dargestellten Salz übereinstimmt. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert das Propyltoluol Toluylsäure. Es verhält sich also wie das Cymol. Mit Salpetersäure und Schwefelsäure konnten nur dicke ölige Nitroproducte erhalten werden; aus dem Cymol entstehen die krystallinischen Nitroproducte, jedoch auch nur schwierig. Die Verf. halten hiernach das

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 44; Bull. soc. chim. [2] X, 42.

Cymol für Isopropyltoluol. — Durch Oxydation des erwähnten Propylbromids wurde Propionsäure erhalten.

Isopropyl-  
verbindun-  
gen.

Mischt man, nach C. Schorlemmer (1), Isopropyljodid mit Zink und Salzsäure, so entwickelt sich ein regelmäßiger Strom von Propylwasserstoff. Setzt man diesen mit dem gleichen Raumtheil Chlor gemischt dem zerstreuten Tageslichte aus, so bilden sich die Chlorsubstitutionsproducte, aus denen durch Fractionirung ein bei 39 bis 45° siedendes Chlorid  $C_3H_7Cl$  abgeschieden werden kann. Wie die Versuche zeigten war es ein Gemenge von Propylchlorid und Isopropylchlorid. Es wurde in das Acetat, das Acetat in den Alkohol verwandelt und dieser mit Schwefelsäure und chroms. Kali oxydirt. Es trat neben dem Aldehydgeruch noch Acetongeruch auf und beim Erwärmen entwickelte sich Kohlensäure. Mit kohlen. Silber wurde aus dem Destillat ein Gemenge von essigs. und propions. Silber erhalten. Der hierbei angewendete Propylwasserstoff enthielt noch Dämpfe von Isopropyljodid. — Bringt man zu dem Gemenge von Propylwasserstoff und Chlor etwas Chlorjod und läßt das Tageslicht einwirken, so erhält man chlorirte Producte, aus denen sich bei 44 bis 48° siedendes *normales* Propylchlorid abscheiden läßt. Der daraus erhaltene Alkohol lieferte, ohne Kohlensäureentwicklung, unter vorübergehendem Aldehydgeruch bei der Oxydation Propionsäure. Chlor allein verwandelt also wahrscheinlich den Propylwasserstoff in Isopropylchlorid, bei Gegenwart von Chlorjod aber in Propylchlorid. — Leitet man Chlor in Isopropyljodid, so entsteht bei Vermeidung eines Chlortüberschusses bei 37° siedendes Isopropylchlorid, während ein Ueberschuß [Linnemann (2)] Trichlorhydrin erzeugt.

Butylalkohol.

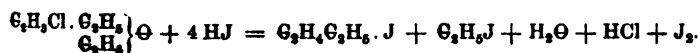
A. Siersch (3) versuchte, den Isopropylalkohol in

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 49; Bull. soc. chim. [2] X, 44. —

(2) Jahresber. f. 1865, 489. — (3) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 261; Zeitschr. Chem. 1869, 145.

Butylalkohol überzuführen, nach demselben Verfahren, <sup>Butylalkohol</sup> wie ihm früher (1) die Verwandlung von Aethylalkohol in Isopropylalkohol gelungen war. Zur Darstellung des hierzu benöthigten Isobutyronitrils wurde Isopropyljodid mit Cyankalium gekocht, die erhaltene alkoholische Lösung des Nitrils möglichst von Aetherarten (2) befreit und das neben Nitril entstandene  $\beta$ -Isopropylcyanid mit Salzsäure zerstört, wobei das salzs. Salz einer organischen Base zurückblieb. Die alkoholische Lösung des Nitrils wurde durch Behandlung mit Salzsäure und Zink in die Aminbase und diese in salpetrigs. Salz und Alkohol umgewandelt. Siersch erhielt hierdurch einen nach dem Entwässern mit Pottasche bei 75 bis 76° siedenden, dicklichen, bei — 4° nicht festwerdenden, in Wasser löslichen Alkohol, von angenehmem, an Isopropylalkohol erinnerndem Geruch. Die Analyse ergab Zahlen, die gut mit der Formel  $C_4H_{10}O + \frac{1}{2} H_2O$  übereinstimmten. Dafs er wesentlich Butylalkohol war, wurde durch seine Umwandlung in das Jodid dargethan, welches zwischen 90 und 100° überdestillirte und den der Formel  $C_4H_9J$  entsprechenden Jodgehalt annähernd zeigte.

A. Lieben (3) hat Seine Versuche (4) über Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers fortgesetzt. — Beim Erhitzen von Aethylchloräther mit Jodwasserstoff bildet sich hauptsächlich unter Jodabscheidung Butyljodid (äthylirtes Jodäthyl), Jodäthyl und Salzsäure :



(1) Jahresber. f. 1867, 536. — (2) Den früher von Morkownikow (Jahresber. f. 1866, 519) beschriebenen Aethylisopropyläther erhielt er in reichlicher Menge beim Behandeln des festen krystallinischen, im Kühler gebildeten Ansatzes mit Wasser, wobei er sich als leichte Schichte absonderte. — (3) Wien. Acad. Ber. LIX (zweite Abth.), 63; Ann. Chem. Pharm. CL, 87; Zeitschr. Chem. 1869, 425. — (4) Jahresber. f. 1859, 446; f. 1864, 471; f. 1866, 485; f. 1867, 544.

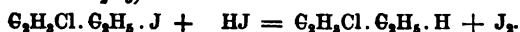
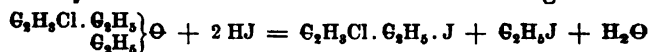
**Butylalkohol.** Anwesenheit von Jodkalium ist ohne Einfluss auf diese Reaction. Am Besten erhitzt man 1 Thl. Aethylchloräther mit 8 Thl. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure von 2 spec. Gew. 24 bis 30 Stunden lang in Röhren, die bis  $\frac{3}{4}$  gefüllt sein können, auf 140°. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man gasförmigen Jodwasserstoff in auf 0° abgekühlten Aethylchloräther leitet, der ihn reichlich aufnimmt und durch beginnende Reaction sich schwarz färbt, und dann noch so viel rauchende Jodwasserstoffsäure zusetzt, als für obiges Verhältniß erforderlich ist. Bei der Destillation der durch das Erhitzen erhaltenen schwarzen Flüssigkeit geht zuerst eine schwere, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit über, dann folgt ein wässriges Destillat, das Jodwasserstoffsäure, Salzsäure und Jod in Lösung hält; zuletzt bleibt ein schwarzer kohligter Rückstand, in Säuren und Alkalien unlöslich, der bei Anwendung verdünnterer Jodwasserstoffsäure in noch reichlicherer Menge auftritt. In dem schweren Oel findet sich ein Theil des Chlors, stets in der Form von äthylirtem Chloräthyl, und zwar um so mehr, je verdünnter die angewandte Jodwasserstoffsäure war. Das wässrige Destillat enthielt eine organische Substanz, die nicht rein abgeschieden werden konnte. Sie kochte bei 68 bis 100° und gab, so lange sie noch freies Jod beigemischt enthielt, mit Kali einen reichlichen Niederschlag von Jodoform (1).

Das schwere Oel wird zuerst zur Entfernung der Jodoform bildenden Substanz mit concentrirter Jodwasserstoffsäure gewaschen, dann mit Wasser, mit alkalischem Wasser und zuletzt nochmals mit Wasser; dann wird es mit Chlorcalcium getrocknet. Die Menge des schweren Oels und besonders des Jodbutyls wächst mit der Concen-

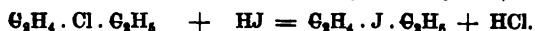
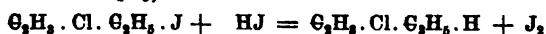
(1) Ist die Menge des Jodoformniederschlags sehr gering, so läßt man ihn unter dem Mikroskop aus einem Tropfen Alkohol krystallisiren. Die hexagonalen Plättchen oder Sternehen des Jodoforms sind leicht zu erkennen.

tration der Jodwasserstoffsäure; bei obigem Verhältnisse <sup>Butylalkohol.</sup> erhält man 2 Thl. Oel aus 1 Thl. Aethylchloräther. Durch Fractionirung läßt sich das Oel mit Schärfe in zwei Producte spalten; ein Theil (größtentheils Jodäthyl) geht zwischen 65 und 78° (hauptsächlich 70 bis 73°) über, der andere Theil destillirt bei 114 bis 122° und besteht aus Jodbutyl,  $C_4H_9J$ . Die Fractionen zwischen 80 und 114° lassen sich durch weitere Fractionirungen ebenfalls in diese Producte zerlegen. Substanzen, die über 122° sieden, sind nur in sehr geringer Menge in dem schweren Oel enthalten. — Das Jodbutyl ist eine dem Jodäthyl ähnliche Flüssigkeit, die sich durch Lichteinwirkung sehr rasch röthet. Der Siedepunkt war 119 bis 120° (bei 758,3 MM.). das spec. Gewicht, auf Wasser von 0° und den luftleeren Raum bezogen, bei 0° 1,6263, bei 10° 1,6111, bei 20° 1,5952, bei 30° 1,5787. Das aus dem Gährungsbutylalkohol erhaltene Jodbutyl siedet nach Wurtz bei 121°, die Dichte desselben beträgt bei 19° 1,604; das Butylenjodhydrat siedet nach de Luynes bei 118° und hat bei 0° ein spec. Gewicht 1,632, bei 20° 1,600, bei 30° 1,584. Das Jodbutyl von Lieben erwies sich durch die weiteren Untersuchungen als Butylenjodhydrat. — Der unter 78° übergehende Antheil ist kein reines Jodäthyl. Er beginnt schon unter dem Siedepunkte des Jodäthyls zu sieden, die Analysen der beim Siedepunkt desselben übergehenden Fractionen zeigten stets einen zu hohen Kohlenstoffgehalt, während dem Jodsilber stets Chlorsilber beigemischt war. Bei Anwendung von kalt gesättigter Jodwasserstoffsäure erhält man weniger von dem kohlenstoffreicheren chlorhaltigen Körper, als bei Anwendung verdünnterer Säure. Es konnte dieser Körper äthylirtes Chloräthyl sein (der Siedepunkt des wohl nur isomeren Chlorbutyls liegt nach Wurtz bei 70°); und nimmt man an, es sei auf 7 Thl. Jodäthyl ein Theil Chlorbutyl vorhanden, so stimmt die Analyse mit der Berechnung überein. Gefunden 19,9 pC. Kohlenstoff, 4,1 pC.

Butylalkohol. Wasserstoff, 71,9 pC. Jod und 4,5 pC. Chlor. Aethylirtes Chloräthyl konnte entstehen nach den Gleichungen :



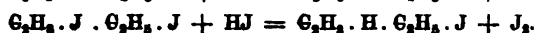
Zur Trennung der Substanzen wurde das Jodäthyl in Chloräthyl übergeführt. Die ganze Fraction wurde mit beinahe dem gleichen Gewichte Sublimat und  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Vol. verdünntem Weingeist mit aufsteigendem Kühler einige Stunden gelinde im Wasserbade erwärmt, das im gekühlten Recipienten aufgefangene Destillat auf das entstandene Jodquecksilber zurückgegossen, neuerdings einige Stunden erhitzt und schliesslich der Kolbeninhalt mit Wasser destillirt. Es wurden erhalten Chloräthyl, Aether (wohl durch Einwirkung des nascirenden Chloräthyls auf den Alkohol) und eine bei ungefähr  $66^\circ$  siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung annähernd mit der des Butylchlorids übereinstimmt. Es enthielt noch Spuren von Jod (Jodäthyl) und wahrscheinlich auch Spuren von Butyläthyläther. Da bei Anwendung concentrirterer Jodwasserstoffsäure, also bei vollständigerer Reaction, nur wenig Chlorbutyl erhalten wird, so schien das Chlorbutyl ein nothwendiges Zwischenproduct zu sein, das erst durch Jodwasserstoff in Jodbutyl übergeführt wird. Es wurde deshalb das nicht ganz reine Chlorbutyl mit der sechsfachen Menge gesättigter Jodwasserstoffsäure 33 Stunden lang auf  $130^\circ$  erhitzt. Man erhielt reines Jodbutyl, das mit dem beschriebenen Hauptproduct der Reaction identisch ist. — Die Einwirkung verläuft also wohl in Hinsicht auf ihre Hauptproducte folgendermassen :



Die Nebenproducte bilden sich auf Kosten der Elemente des Jodbutyls. Ein Theil des Jodbutyls könnte auch entstehen nach :



Butylalkohol.



Das hierbei entstehende Jodbutyl ist dann jedenfalls mit dem andern identisch.

Die Darstellung des Butylalkohols aus dem Jodid kann sowohl mit feuchtem Silberoxyd, als durch essigs. Silber und Verseifung des Acetats bewerkstelligt werden. Nach ersterer Methode ist die Umsetzung schwieriger zu bewirken und es entstehen auch geringe Mengen höher (bis gegen 115°) siedender, kohlenstoffreicherer Körper; in beiden Fällen bildet sich reichlich Butylen. — In ein durch eine Kältemischung kalt gehaltenes Gemenge von essigs. Silber und Eisessig wurde das auf 0° abgekühlte Jodbutyl eingetropft, ohne daß hierbei merkliche Einwirkung stattfindet. Dann wurde das Gemisch mit aufgerichtetem Kühler im Wasserbade zuerst gelinde, dann stärker, zuletzt im Oelbad einige Stunden lang auf 115 bis 125° erhitzt, und das entweichende Butylen in einer Kältemischung verdichtet. Man destillirt schließlich im Oelbad ab, neutralisirt das Destillat mit Kali, zuletzt mit etwas kohlenst. Kali, und erhält so eine obere Schicht von rohem Butylacetat. Aus der unteren wässerigen Schicht kann durch Destillation und Zusatz von kohlenst. Kali zur ersten Fraction noch etwas Butylacetat gewonnen werden. Die Zersetzung des Jodbutyle ist nach dieser Methode eine vollständige, und man erhält ungefähr äquivalente Mengen von Butylen und Butylacetat. — Das *Butylen*  $\text{C}_4\text{H}_8$  verdichtete sich in der Kältemischung als wasserhelle, bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. Ein Theil wurde in einer Kältemischung tropfenweise mit Brom versetzt, bis Färbung eintrat. Die Reaction war sehr heftig. Das bräunliche Product wurde mit verdünntem Kali entfärbt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Es stellte eine schwere Flüssigkeit dar, fast constant bei 159° siedendes Butylenbromid  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$ . Eine andere Portion wurde mit kalt gesättigter Jodwasserstoffsäure eine Zeit



**Butylalkohol.** stehen gelassen, die obere Schicht abgenommen, mit alkalischem, dann mit gewöhnlichem Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Es war dasselbe Jodbutyl, aus dem das Butylen entstanden war; auch wirkte es, wie dieses, schon bei gewöhnlicher Temperatur auf essigs. Silber ein. — Die Siedepunktsbestimmung einer bei so niedriger Temperatur, wie Butylen, siedenden Flüssigkeit bietet große Schwierigkeiten wegen der überhitzenden Wirkung der Umgebung. Als das Thermometer in die Flüssigkeit tauchte und diese bloß durch die Temperatur der Zimmerluft ins Sieden gebracht wurde, stieg das Quecksilber rasch auf  $+ 5^{\circ},3$ , darauf aber langsam noch bis über  $10^{\circ}$ ; als das Destillationsgefäß hierauf in warmes Wasser getaucht wurde, trat rasches Sieden ein und das Thermometer fiel auf  $+ 1^{\circ},6$  und blieb so lange stationär, bis das Quecksilberreservoir nicht mehr von der Flüssigkeit benetzt wurde. Wenn das Destillationsgefäß oberhalb des Flüssigkeitspiegels mit Eis umgeben wurde, zeigte das Thermometer im Dampf den Siedepunkt zu  $+ 1^{\circ}$  (741,4 MM. Druck). Das aus Leuchtgas durch Druck verdichtete Butylen siedet nach Faraday unter  $0^{\circ}$ , das aus Butylenjodhydrat erhaltene nach de Luynes bei  $+ 3^{\circ}$ , den Siedepunkt des aus Jodäthyl und Jodallyl dargestellten Butylens fand Wurtz  $- 4^{\circ}$  bis  $+ 8^{\circ}$  oder  $- 6^{\circ}$  bis  $+ 6^{\circ}$ , Chapman den des aus Zinkäthyl und gebromtem Aethylen erhaltenen bei  $+ 12^{\circ}$  bis  $+ 14^{\circ}$ , Butlerow den des Butylens aus Trimethylcarbinjodid bei  $- 7$  bis  $- 8^{\circ}$ . Von diesen Butylenen ist das von de Luynes unzweifelhaft identisch mit dem des Verf., das von Butlerow sicher verschieden. Ueber die anderen können nur weitere Versuche bestimmten Aufschluss geben. Das Butylacetat  $\left. \begin{matrix} C_4H_9 \\ C_2H_5O \end{matrix} \right\} O$  wird durch Trocknen mit geschmolzenem kohlensaurem Kali oder Chlorcalcium und Fractioniren rein erhalten. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von sehr angenehm fruchtartigem Geruch, siedet bei  $111^{\circ}$  (743,2 MM. Druck), hat

bei 0° das spec. Gew. 0,892. De Luynes fand den Siede-<sup>Butylalkohol.</sup> punkt des aus Erythrit dargestellten essigsauren Butyls bei 111 bis 113°, Wurtz den des Acetats aus Gährungsbutylalkohol bei 114°. (S. Pierre und Puchot S. 434). Der Butylalkohol wurde hieraus erhalten durch 30stündiges Erhitzen mit sehr concentrirter Kalilauge auf 110 bis 115°, entweder in zugeschmolzenen Glasröhren oder in einer mit einem Rückflusskühler verbundenen Silberflasche. Hierbei entwickelt sich kein Gas; die Flüssigkeiten bleiben fast farblos. Man nimmt die obere, den Alkohol enthaltende Schicht ab; aus der unteren wässerigen Schicht kann durch Destillation und Zusatz von kohlensaurem Kali zu den ersten Fractionen noch etwas Alkohol gewonnen werden. Der Alkohol wurde zuerst mit kohlensaurem Kali und dann durch Erhitzen in einem Rückflusssapparat mit etwas Natrium vollständig entwässert, wobei sich diese unter Wasserstoffentwicklung in eine weiße krystallinische Verbindung verwandelte, die in überschüssigem Alkohol nicht sehr löslich ist. Durch Fractioniren liefs sich vom Butylalkohol noch ein wenig eines kohlenstoffärmeren flüchtigeren Körpers trennen, wahrscheinlich Aethylalkohol. Der reine *Butylalkohol* ist eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem geistigem Geruch, in Wasser nicht ganz unlöslich und durch Zusatz von kohlen. Kali aus seiner wässerigen Lösung abscheidbar. Er siedet bei 99° (bei 738 MM. auf 0° reducirt), das spec. Gew. ist bei 0° 0,827, bei 22° 0,81. Wurtz fand den Siedepunkt des Gährungsbutylalkohols bei 108°, das spec. Gew. 0,8032 bei 18°,5. De Luynes fand für den Butylalkohol aus Erythrit den Siedepunkt 96 bis 98°, das spec. Gew. 0,85 bei 0°. Lieben hält hiernach seinem Alkohol für identisch mit diesem Butylenhydrat von de Luynes, um so mehr, als sich auch das Butyljodid, Butylen und Butylacetat aus Erythrit und Aethylchloräther gleich verhalten.

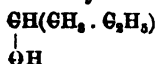
Bei 7 bis 10stündigem Erhitzen von 1 Th. dieses Butylalkohols mit 2,5 Th. Kaliumbichromat in 7 bis 8procent-

Butylalkohol. tigger wässeriger Lösung und 3,75 Th. Schwefelsäure auf 85° in zugeschmolzenen Röhren, entstand kein Gas; nach dem Oeffnen der Röhren wurde die Flüssigkeit mit  $\frac{2}{3}$  Vol. Wasser verdünnt und bis zur Trockniss abdestillirt. Zuerst gingen angenehm riechende Tröpfchen eines Ketons oder Aethers mit dem Wasser über. Das saure Destillat wurde zur Hälfte mit kohlensaurem Natron neutralisirt, abdestillirt und das Destillat mit kohlensaurem Silber behandelt. Der Natronrückstand wurde mit Phosphorsäure destillirt und die übergelassene Säure ebenfalls in das Silbersalz verwandelt. Die concentrirten Flüssigkeiten wurden heiß filtrirt und lieferten beim Erkalten weiße Nadeln von essig. Silber; das Silbersalz des ersten Destillats enthält vielleicht etwas propions. Silber (sein Silbergehalt betrug 64,14 pC.). Dieselben Resultate erhielt Lieben mit Butylalkohol, der aus dem äthylirten Chloräthyl durch Umwandlung in Jodid, Butylacetat (neben Butylen) u. s. w. dargestellt war. — Wird ein Theil Butylalkohol mit 1,3 Th. Kaliumbichromat in 8procentiger wässeriger Lösung und 2 Th. Schwefelsäure  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang bei aufgerichtetem Kühler erwärmt, so tritt gelindes Sieden ein, ohne daß sich in der stark gekühlten Vorlage etwas verdichtet. Bei der Destillation geht zuerst neben Wasser eine leichtere, angenehm riechende Flüssigkeit über, deren Menge durch Zusatz von Potasche noch vermehrt wurde. Aus der wässerigen Schicht, wie aus dem übrigen Theil des Destillats wurde wieder obiges Silbersalz gewonnen. Die ölige Substanz löste sich unter Erwärmung in Natriumdisulfidlösung von 1,3 spec. Gew. bis auf eine kleine Schicht, die abgehoben wurde. Die Flüssigkeit setzte beim Erkalten blendend weiße Krystalle der Doppelverbindung ab; diese wurden mit Kali zerlegt und destillirt. Das mit Chlorcalcium getrocknete Destillat von der Zusammensetzung  $C_4H_8O$  siedete constant bei 80°, war leichter als Wasser, roch angenehm, aber anders als Butylalkohol und die Aetherarten und reducirte ammoniakalische Silberlösung nicht. Diese Thatsache, sowie der

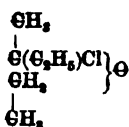
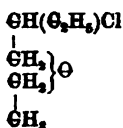
Umstand, daß sich bei seiner Entstehung aus dem Alko-<sup>Butylalkohol.</sup>hol keine Säure mit eben so viel Atomen Kohlenstoff, sondern nur niedrigere Säuren bilden, beweist, daß dieser Körper kein Aldehyd, sondern ein Keton ist. Er ist ohne Zweifel identisch mit Freund's Acetyläthyl (1)



Nach den angeführten Eigenschaften unterliegt es keinem Zweifel, daß dieser Butylalkohol secundärer Pseudobutylalkohol oder Aethylmethylecarbinol:



ist. Für den Aethylchloräther sind daher noch möglich die beiden Formeln:



A. Bauer und E. Klein (2) ließen wasserfreies<sup>Amylalkohol.</sup> Zinnchlorid vorsichtig unter Luftabschluß zu reinem Amylalkohol treten, der auf  $-10$  bis  $-17^\circ$  abgekühlt war, und erhielten eine nahezu farblose Krystallmasse, nach der Formel  $\text{SnCl}_4 + 2(\text{C}_5\text{H}_{11}\Theta)$  zusammengesetzt. Dieß Zinnchlorid-Amylalkoholat stellt farblose tafelförmige Krystalle dar, die an der Luft zerfließen und durch Wasser augenblicklich in Zinnchlorür, Salzsäure und Amylalkohol(?) zersetzt werden. Dieselben lösen sich in Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ohne daß sie jedoch daraus ohne theilweise Zersetzung umkrystallisirt werden könnten. Erhitzt man sie in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit auf  $100^\circ$ , so erhält man einerseits Krystalle des von Cassel-

(1) Jahresber. f. 1860, 812. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LVII, 92; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 249; J. pr. Chem. CIV, 474; Chem. Centr. 1868, 492; Zeitschr. Chem. 1868, 879; Bull. soc. chim. [2] X, 412.

**Amylalkohol.** man n beschriebenen Zinnchlorids,  $\text{SnCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ , andererseits durch fractionirte Destillation Amylen (40 bis  $100^\circ$ ), Amylenchlorid (100 bis  $170^\circ$ ) und von  $170^\circ$  bis gegen  $400^\circ$  mit etwas Chloramylen verunreinigte Polyamylen, welche Producte jedoch nicht genau getrennt werden konnten. — Erhitzt man Amylen mit Zinnchlorid, so wird ein Theil des Zinnchlorids zu Chlortür reducirt, während sich andererseits gechlortes Amylen, Amylenchlorid und Polyamylen bilden, so daß der Siedepunkt allmählig über  $400^\circ$  steigt.

A. Wurtz (1) hat Seine Untersuchungen über das Aethylallyl (2) (Isoamylen) fortgesetzt. Das jodwasserstoffs. Aethylallyl siedet bei  $146^\circ$  ( $763^{\text{mm}}$  Barometer-St.; das jodwasserstoffs. Amylen bei  $129^\circ$ ), hat bei  $0^\circ$  ein specif. Gew. 1,537, bei  $11^\circ$  1,5219. Durch Silberoxyd wird es nur schwer angegriffen, durch essigs. Silberoxyd erhält man (neben etwas rückgebildetem Aethylallyl) die Verbindung mit Essigsäure (Siedepunkt 133 bis  $135^\circ$ ; specif. Gew. 0,9222 bei  $0^\circ$ ), aus der durch Kali ein Isoamylalkohol erhalten wird. Dieser siedet bei  $120^\circ$  ( $759^{\text{mm}}$  Bar.-St.), hat ein specif. Gew. von 0,8260 bei  $0^\circ$ , ist unlöslich in Wasser und liefert bei der Oxydation mit übermangans. Kali ein Aceton vom Siedepunkt  $103^\circ$ , dem wahrscheinlich die Formel  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  zukommt, und daraus dann weiter Propionsäure und Essigsäure. Letztere Säuren entstehen namentlich auch bei der Oxydation des Alkohols mit chroms. Kali und Schwefelsäure in verschlossenen Röhren. Mit Brom bildet Aethylallyl ein Bromid, das bei 170 bis  $180^\circ$  übergeht; daraus läßt sich durch Natrium wieder unverändertes Aethylallyl vom Siedepunkt  $37^\circ$  ( $759^{\text{mm}}$  Druck) abschei-

(1) Compt. rend. LXVI, 1179; Instit. 1868, 911; Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 131; Zeitschr. Chem. 1868, 490; Chem. Centr. 1868, 869. — (2) Jahresber. f. 1868, 492.

den. Der Aethylallylalkohol ist das dritte Isomere des Amylalkohols und hat die Constitutionsformel :



C. Schorlemmer (1) untersuchte den aus Ricinusöl dargestellten Alkohol, den Bouis (2) für Caprylalkohol, Kolbe (3) für einen secundären Alkohol, für Methylhexylcarbinol hielt. Zur Darstellung wurde Ricinusölseife in einer Flasche aus dünnem Kupferblech möglichst rasch destillirt und das Destillat über geschmolzenes Aetzkali rectificirt, bis dasselbe keine Einwirkung mehr hatte. Aufser dem Alkohol hatten sich noch verschiedene niedriger und höher siedende Producte gebildet. Erstere bestanden aus Kohlenwasserstoffen, die sich mit Brom direct verbinden; besonders fand sich bei 125° siedendes Octylen, dann ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen mit Caprylalkohol von 160 bis 178°, das kein Methylönanthol enthielt, aber auch keinen Heptylalkohol, wie Chapman (4) angiebt. Der Siedepunkt des reinen Caprylalkohols liegt bei 181°. Durch Oxydation mit doppelt-chroms. Kali und Schwefelsäure erhielt Er Methylönanthol und durch weitere Oxydation Essigsäure und Capronsäure. Der s. g. Caprylalkohol ist also ein secundärer Alkohol, und zwar nach Kolbe's Bezeichnung Me-

Capryl-  
alkohol.

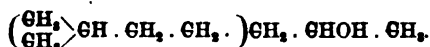
thylhexylcarbinol  $\begin{Bmatrix} \text{GH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \text{H} \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$ . Aus dem Alkohol stellte Er

durch Ueberführung in das Jodid und Behandeln desselben mit Zink und Salzsäure den bei 124° siedenden Kohlenwasserstoff  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  von 0,7083 specif. Gew. dar, dem gemäß des Siedepunkts die Constitution  $\begin{Bmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_8\text{H}_{11} \end{Bmatrix}$  zukommt und

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 222; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 376; Zeitschr. Chem. 1868, 521; Chem. Centr. 1868, 866; J. pr. Chem. CV, 186. — (2) Jahresber. f. 1851, 444. — (3) Jahresber. f. 1864, 504. — (4) Jahresber. f. 1865, 518.

Capryl-  
alkohol.

der mit Rich e's (1) Kohlenwasserstoff aus Sebacinsäure identisch ist. Die Constitution des Isooctylalkohols (Methylhexylcarbinols) ist also  $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$ , oder wenn man das Amyl nach Erlenmeyer's Ansicht weiter auflöst :



Aus dem Purgueiraöl (Oel von *Curcas purgans* aus der Familie der Euphorbiaceen, der auch *Ricinus communis* und *Croton tiglium* angehören, dem Ricinusöl in seinen physiologischen Wirkungen verwandt, nur energischer) erhielt R. D. Silva (2) durch Verseifung und Destillation eine gemischte brennbare Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch. Der flüchtigere, immer noch heterogene Theil, ist die Hauptmasse, der bei 178 bis 180° übergehende Theil ist Octylalkohol, eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und etwas öartigem Aussehen. Am Licht wird er gelb, er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Natrium entwickelt er Wasserstoff, während das Metall weiß und silberglänzend wird, wie dies Bouis für den Octylalkohol aus Ricinusöl beobachtet hat.

Das Purgueiraöl ist stickstoffhaltig, unter den Producten der Destillation des Gemenges von Oel und Kali findet sich Ammoniak. Es enthält in 100 Th. 77,0 Kohlenstoff, 12,7 Wasserstoff, 6,1 Stickstoff und 4,2 Sauerstoff.

Im Anschluß an Seine frühere Abhandlung (3) theilt P. de Clermont (4) Seine Resultate mit bezüglich eines neuen Alkohols aus Caprylen. — Erhitzt man Caprylen mit bei 0° gesättigter Jodwasserstofflösung in zugeschmol-

(1) Jahresber. f. 1860, 247. — (2) Compt. rend. LXVII, 1261; Zeitschr. Chem. 1869, 185. — (3) Jahresber. f. 1864, 517. — (4) Compt. rend. LXVI, 1211; Instit. 1868, 221; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 88; Chem. Centr. 1868, 869; Zeitschr. Chem. 1868, 490.

zenen Röhren im Wasserbade, so erhält man nach mehreren Stunden eine schwere Schichte von Caprylenjodhydrat, die man mit Wasser und dann mit schwacher Kalilauge wäscht und durch Chlorcalcium trocknet. Die Flüssigkeit liefert bei der Fractionirung im Vacuum bei 120° übergehendes Caprylenjodhydrat. Es ist eine ölige bernsteingelbe Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, am Licht zersetzbar unter Freiwerden von Jod; mit der Zeit bildet sich eine schwarze kohlige Masse. Das specif. Gew. ist 1,33 bei 0° und 1,314 bei 21°. Das durch Jod gefärbte Jodhydrat kann in der Kälte mit Quecksilber augenblicklich entfärbt werden. — In derselben Weise wird das Bromhydrat erhalten. Es ist eine farblose Flüssigkeit, von niedrigerem Siedepunkt im Vacuum, als das Jodhydrat. Beide liefern mit feuchtem Silberoxyd keine einfachen Resultate. Setzt man 1 Mol. Caprylenjodhydrat zu 1 Mol. essigs. Silberoxyd in Aether, so erfolgt lebhaft Reaction, es bildet sich Jodsilber und Caprylenacetat, sowie eine gewisse Menge Caprylen und Essigsäure. Man erschöpft mit Aether, der alle flüssigen Producte löst, verjagt den Aether durch Destillation, entfernt die Essigsäure mit Wasser und kohlens. Natron und trocknet über Chlorcalcium. Entfernt man nun noch durch Fractionirung das Caprylen, so erhält man reines Caprylenacetat. Dieses ist eine farblose Flüssigkeit, von angenehmem Fruchtgeruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Das specif. Gew. ist 0,822 bei 0° und 0,803 bei 26°. Der Siedepunkt ist niedriger als der des Caprylacetats, den Bouis bei 193° fand. Eine Portion siedete bei 163 bis 176°, eine andere bei 170 bis 180°. — Destillirt man Caprylenacetat mit einer äquivalenten Menge trockenen gepulverten Kalihydrats im Oelbad, so erhält man Kaliumacetat und Caprylenhydrat, ein Theil geht jedoch in Caprylen und Essigsäure über. Durch Rectification erhält man hieraus das bei 174 bis 178° siedende *Caprylenhydrat*,  $C_8H_{18}O$ . Es ist eine durchsichtige, farb-



Capryl-  
alkohol.

lose, leicht bewegliche Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Es brennt mit leuchtender Flamme. Das specif. Gew. ist 0,811 bei 0° und 0,793 bei 23°. Mehrere Stunden lang auf 280° erhitzt, erleidet das Caprylenhydrat keine Veränderung, Salzsäuregas scheint es nicht zu zersetzen, mit einer concentrirten Salzsäurelösung in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt bildet es Caprylenchlorhydrat. Mit Jodwasserstoff liefert es wieder das Jodhydrat. — Setzt man 1 Mol. Brom zu 1 Mol. Caprylenhydrat, so wird das Brom absorbirt und es bildet sich unter Wasseraustritt eine rothe Flüssigkeit. Erhitzt man diese Gemenge mehrere Stunden im Wasserbad, so vollendet sich die Reaction, man erhält eine schwere Flüssigkeit, die mit Wasser und verdünnter Kalilauge gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet bei der Destillation im Vacuum verschiedene Flüssigkeiten liefert, unter denen Caprylenbromhydrat und Bromid unterschieden wurden. — Das Caprylenhydrat scheint demnach von Bouis' Caprylalkohol sich wohl zu unterscheiden. (S. Schorlemmer, S. 417.)

Allylalkohol.

B. Tollens und R. Weber (1) bestätigen ihre frühere Vermuthung (2) über Bildung von Ameisensäureallyläther bei der Bereitung von Ameisensäure nach dem Verfahren von Lorin (3). Der Ameisensäureallyläther, durch Fractionirung abgeschieden, ist eine farblose, scharf senfartig riechende Flüssigkeit von 0,9322 specif. Gew. bei 17°,5 und 82 bis 83° Siedepunkt bei 762 MM. Druck. Mit Kalilauge zersetzt er sich in ameisens. Kali und Allylalkohol, aus welchem das Jodid dargestellt wurde.

Nach einer Mittheilung von B. Tollens (4) ist das

(1) Bull. soc. chim. [2] X, 83; Zeitschr. Chem. 1868, 441. —  
(2) Jahresber. f. 1866, 521. — (3) Jahresber. f. 1865, 297. — (4) Compt. rend. LXVII, 1268; Zeitschr. Chem. 1869, 88.

Allylbromid, nach Hofmann und Cahours (1) aus Allylalkohol dargestellt, farblos, von angreifendem Geruch, siedet bei 70° und geht dieselben doppelten Umsetzungen ein, wie das Allylchlorid oder -jodid.

Maxwell Simpson (2) hat bei Versuchen mit Aethylenchlorjodid (3),  $\text{C}_2\text{H}_4\begin{Bmatrix} \text{Cl} \\ \text{J} \end{Bmatrix}$ , gefunden, daß die beiden halogenen Elemente stets in Gemeinschaft wirken, so daß ein einzelnes nicht ersetzt werden kann. So ersetzte Er beide durch Hydroxyl und erhielt Glycol. Er brachte 1 Mol. Aethylenchlorjodid und 1 Mol. feuchtes Silberoxyd in einen starken Glaskolben mit langem Halse. Der Kolben wurde dann zugeschmolzen und 24 Stunden lang einer zwischen 160 und 200° wechselnden Temperatur ausgesetzt. Das Filtrat des Kolbeninhalts lieferte bei der Destillation zwischen 180 und 220° eine beträchtliche Menge Glycol. Dieselben Resultate wurden bei Anwendung von 1 Mol. Aethylenchlorjodid und 2 Mol. Silberoxyd erhalten. Auch wurde bemerkt, daß das Aethylenchlorjodid durch Erhitzen mit Wasser auf 160 bis 220° in Glycol, Salzsäure und Jodwasserstoffsäure sich umsetzt, wobei jedoch der entstehende Jodwasserstoff einen Theil des Glycols in Aethylenjodid umwandelt.

Gießt man nach E. Scheitz (4) zu Mononatriumglycol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NaO}_2$ , in einem Retörtchen bereitet, nach der Methode von Wurtz dargestelltes salzs. Aethylenoxyd, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt. Erhitzt man allmählig auf 130°, so entweicht ziemlich viel eines mit blauer Flamme brennenden Gases (Aethylenoxyd), dessen Menge bei einer Steigerung der Temperatur

(1) Jahresber. f. 1856, 583. — (2) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 253; Phil. Mag. XXXV, 282; Zeitschr. Chem. 1868, 505; J. pr. Chem. CV, 384; Bull. soc. chim. [2] X, 256. — (3) Jahresber. f. 1863, 485. — (4) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. IV, 19; Zeitschr. Chem. 1868, 379; Chem. Centr. 1868, 846.

Aethylen-  
alkohol.

auf 150° sich noch vermehrte. Bei Steigerung der Temperatur auf 250° destillirte eine gelbe ölige Flüssigkeit, in der Retorte blieb neben etwas organischer Substanz wesentlich Chlornatrium. Das Destillat ging hauptsächlich zwischen 194 und 196° über (Glycolalkohol), wenig unter 180° und wenig zwischen 235 und 245° (Diäthylenalkohol). Die Producte waren also Aethylenoxyd und Aethylenalkohol, neben wenig Diäthylenalkohol, während Mohs (1) bei der Einwirkung von essigs. Glycoläther auf Mononatriumglycol hauptsächlich Diglycolalkohol erhielt.

S. K. Propyl-  
phycit.

A. Claus (2) giebt an, der Carius'sche Propylphycit (3) sei der Aldehyd der Glycerinsäure und die Propylphycitsäure diese Säure selbst. — Dichlorhydrin,  $C_2H_4Cl_2O$ , aus Glycerin und Halbchlorschwefel dargestellt, wurde zur Verwandlung in Dichlorbromhydrin mit etwa dem gleichen Volum Wasser und dem doppelten Aequivalent Brom in Röhren eingeschlossen und diese im Wasserbad erhitzt. Da das Dichlorbromhydrin bei der Rectification sich zersetzt, wurde es von der Bromwasserstofflösung durch den Scheidetrichter getrennt und direct mit wässriger Barytlösung (ohne Zusatz von Alkohol) zersetzt. Es scheidet sich nur kohlen. Baryt ab und zugleich ist ein durchdringender ätherischer Geruch, lebhaft an Chlorelayl (sic!) erinnernd, wahrzunehmen. Wahrscheinlich bilden sich auch Essigsäure und Ameisensäure. Nach dem Entfernen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure wurde das Chlor- und Brombaryum durch schwefels. Silberoxyd gefällt, das in Lösung befindliche Silber sofort mittelst Schwefelwasserstoff ausgeschieden und nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs bei 40° C. die Flüssigkeit mit kohlen. Baryt neutralisirt. Beim Eindampfen wird die Lösung stets sauer und enthält Glycerinsäure, die sich grösstentheils erst nach

(1) Jahresber. f. 1866, 505. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 244; Chem. Centr. 1868, 392. — (3) Jahresber. f. 1865, 498.

und nach aus der ursprünglichen Substanz bildet, zum <sup>S. S. Propyl-  
phyll.</sup> Theil aber auch schon als Barytsalz in der Lösung vorhanden ist. Die ganze Substanz kann, nach Entfernung dieses Barytsalzes durch Weingeist, durch Kochen mit Wasser vollständig in Glycerinsäure übergeführt werden. Endlich wird durch directe Oxydation mit Salpetersäure ebenfalls dieselbe Säure erhalten. — Die intermediäre Verbindung ist sehr schwierig rein zu erhalten und reagirt stets durch Säure wieder sauer. Zur Darstellung der Bleiverbindung derselben wurde die genau neutralisirte Lösung schnell eingedampft, mit absolutem Alkohol versetzt und die erhaltene Lösung nach dem Zusatz von Wasser in einer Retorte destillirt, bis fast aller Alkohol entfernt war. Die rückständige Lösung wurde zunächst mit ein Paar Tropfen basisch-essigs. Blei's versetzt, wodurch die Glycerinsäure gefällt wird, hiervon abfiltrirt und nun mit mehr Bleiessig ein neuer Niederschlag gefällt, der möglichst bei Luftabschluß filtrirt und getrocknet die Bleiverbindung des Glycerinsäurealdehyds darstellte, worin die beiden Wasserstoffatome der alkoholischen Hydroxyle durch Blei vertreten sind, also  $C_3H_4O_3Pb$  oder

$\left\{ \begin{array}{l} CH_2 \cdot \Theta \\ CH \cdot \Theta \\ CH\Theta \end{array} \right\} Pb$ . Diese Blei-

verbindung wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, abfiltrirt und die Lösung eingedampft. Mit Ammoniak übergossen löst sie sich vollkommen auf und es bleibt nach dem Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks eine in Nadeln krystallisirte Substanz. Diese löst sich leicht in Salzsäure, giebt aber mit Platinchlorid nur Platinsalmiak, während Glycerinsäure in Lösung bleibt. — Beim Vermischen von durch glycerins. Baryt verunreinigter, zur Syrupdicke eingedampfter Substanz mit saurem schweflgs. Ammoniak entstand ein Niederschlag von schweflgs. Baryt der keine organische Substanz enthielt. Die abfiltrirte Lösung lieferte ein durchaus krystallinisches Product, das schweflgs. und glycerins. Ammoniak, aber keine unveränderte Substanz mehr enthielt.

s. s. Propyl-  
phycit.

L. Carius (1) erklärt, daß Claus bei Seinen Arbeiten über Propylphycit, den Er für den Aldehyd der Glycerinsäure hält, statt des Chlorbromids,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{BrCl}_2\text{O}$  (2), aus dem Dichlorhydrin des Glycerins, durch Hinzufügung von *Wasser* neben Brom, Bromlactylchlorid,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{BrCl}_2\text{O}$ , erhalten haben könnte, welches mit Wasser oder Barythydrat eine Säure oder einen Aldehyd liefern müsse. Dem

Propylphycit giebt Er die Constitution  $\begin{matrix} \text{C}(\text{OH})_2\text{H} \\ \text{C}(\text{OH})_2\text{H} \\ \text{C}(\text{OH})_2\text{H} \end{matrix}$ , Hydro-

xylglycerin. Außerdem könne aber auch die Verbindung  $\text{C}_3\text{H}_5\text{BrCl}_2\text{O}$  durch Erhitzen mit unzureichendem Barytwasser eine aldehydartige Substanz geben. Im Uebrigen verweisen wir auf die Abhandlung.

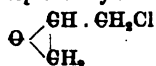
Glycerin.

L. Darmstädter (3) führte einige Versuche aus zur Unterstützung der von Erlenmeyer gegebenen Constitutionsformel des *Epichlorhydrins*, wonach dieses als Aethylenoxyd betrachtet wird, worin 1 Atom Wasserstoff durch Monochlormethyl ersetzt ist :

Aethylenoxyd



Epichlorhydrin



Das zu den Versuchen verwendete Epichlorhydrin, nach Rebooul's (4) Methode dargestellt, kochte bei  $117^\circ$  (bei 0,7555 Meter Druck) und hatte bei  $0^\circ$  ein spec. Gew. von 1,2040.

Nach dem Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemenge von 20 Grm. Epichlorhydrin und 25 Grm. Eisessig wurde mit kohlen-saurem Natron neutralisirt, mit Aether ausgezogen und der Aetherauszug destillirt. Das bei  $174^\circ$  Uebergehende war nur *Dichlorhydrin*,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}$ , und die Essigsäure war nicht eingetreten. Auch durch Behandlung des Epichlorhydrins mit *Eisenchlorid* (oder Chlormagnesium) in

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 120; Chem. Centr. 1868, 526. —

(2) Jahresber. f. 1865, 498. — (3) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 119. —

(4) Jahresber. f. 1860, 456.

weingeistiger Lösung wurde unter Abscheidung der Metalloxyde *Dichlorhydrin* gebildet. Wird *Epichlorhydrin* mit starkem wässrigem *Ammoniak* (von 0,9 spec. Gew.) geschüttelt, so tritt nach kurzer Zeit Erhitzung und Aufwallen der Flüssigkeit ein. Beim Verdunsten im Wasserbad bleibt ein alkalischer syrupartiger Rückstand, der in Salzsäure gelöst beim Eindampfen als gelatinöse Masse erhalten wurde. Diese wurde durch Alkohol in ein Pulver verwandelt, dessen Lösung mit Platinchlorid einen weißlich-gelben Niederschlag gab; durch viel Alkohol verwandelte er sich in gelbes amorphes Pulver, das 26,8 pC. Platin enthielt, dessen Elementaranalyse jedoch keine übereinstimmenden Resultate gab. Läßt man *Epichlorhydrin* neben wässrigem *Ammoniak* unter einer Glocke stehen, so erhält man eine farblose durchsichtige Masse, die nach dem Trocknen bei 100° in Wasser nicht mehr löslich ist. Hinsichtlich der aus *Epichlorhydrin* und schwefligsauren Alkalien entstehenden Verbindung vgl. d. Bericht bei Sulfosäuren.

Glycerin.

Bei einem vorläufigen Versuche über die Wirkung der Kohlensäure auf Phenol unter starkem Druck erhielt L. Barth (1) steinsalzartige Krystalle einer Verbindung derselben, wahrscheinlich von der Formel  $8(C_6H_5O) + GO_2$ , die bei 27° unter Zersetzung schmelzen.

Phenol.

Nach B. Tollens (2) wird übermangans. Kali durch eine wässrige Lösung von Phenol sofort entfärbt unter Erwärmung, und man erhält, wenn übermangans. Kali so lange hinzugefügt wird, bis die Färbung nicht mehr verschwindet, nur Kohlensäure und Oxalsäure, welche letztere schon von Laurent beobachtet wurde. — Bei unvollständiger Oxydation bildete sich, außer einem dem Phenol in der Zusammensetzung sehr nahe stehenden Harze (3),

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 49. — (2) Compt. rend. LXVII, 517; Zeitschr. Chem. 1868, 715; Chem. Centr. 1868, 873. — (3) Reichenbach, Ann. Chem. Pharm. VI, 202.

nur Oxalsäure in bestimmbarer Menge, sodann in Folge secundärer Reactionen noch äußerst kleine Quantitäten harziger und syrupförmiger Körper.

Dichlor-  
phenol.

Nach F. Fischer (1) erhält man ein bisher als Oel beschriebenes *Dichlorphenol*  $C_6H_3Cl_2(OH)$  durch Einleiten von trockenem Chlor in Phenol, wiederholte fractionirte Destillation und Umkrystallisiren aus Benzol in feinen, mehrere Zoll langen, sechsseitigen farblosen Nadeln, die, getrocknet und in etwas größerer Menge betrachtet, blaßröthlich erscheinen. Die Krystalle schmelzen zwischen 42 und 43°; es siedet bei 209°, scheint also dem zugleich gebildeten Monochlorphenol (218°) nicht zu entsprechen. Die Krystalle lösen sich in Wasser fast gar nicht, aber sehr leicht in Alkohol, Aether und auch in warmem Benzol. Es ist von unangenehmem Geruch, mit den Wasserdämpfen flüchtig und treibt beim Kochen mit Wasser aus kohlensaurer Alkalien und alkalischen Erden die Kohlensäure aus; in der Kälte dagegen scheidet Kohlensäure aus diesen Lösungen das Dichlorphenol ab. Das *Ammoniaksalz*,  $C_6H_3Cl_2 \cdot \Theta(NH_4)$ , krystallisirt aus der heißen Lösung des Dichlorphenols in concentrirtem Ammoniak in farblosen glänzenden Nadeln, aus verdünnten Lösungen in scheinbar rhombischen Täfelchen. Es verliert an der Luft Ammoniak und färbt sich leicht röthlich. Das *Kalisalz* bildet feine farblose rhombische Tafeln, die am Lichte, namentlich feucht, leicht grauviolett werden; es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schon bei 70° dunstet daraus merklich die freie Säure ab. Das *Silbersalz* fällt als gelblicher amorpher, auch im Dunkeln sich rasch schwärzender Niederschlag. Das *Bleisalz* (vermuthlich basisch:  $C_6H_3Cl_2 \cdot \Theta.Pb \cdot \Theta H$ ) fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes als weißer amorpher Niederschlag. Der *Aethyläther*,  $C_6H_3Cl_2 \cdot \Theta C_2H_5$ , bildet sich beim Kochen des Kalisalzes mit Jodäthyl; durch Füllen mit Wasser und

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 886.

Rectificiren erhält man ihn als ein bei 226 bis 227° siedendes farbloses Oel, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich. — Das durch Eintragen des Dichlorphenols in rauchende Salpetersäure, Fällern mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltene Nitrodichlorphenol scheint mit dem von Laurent (1) aus der flüssigen Verbindung erhaltenen Nitroproducte identisch zu sein. Die schön gelben Krystallblättchen schmelzen bei 121 bis 122°; in Wasser ist es nur sehr wenig, aber mit intensiv gelber Farbe löslich, sublimirt schon bei 100° langsam, rasch erhitzt verpufft es. Das Ammoniaksalz,  $C_6H_2Cl_2(NO_2) \cdot \Theta(NH_4)$ , krystallisirt in tief orangerothern glänzenden sechsseitigen Nadeln, ist sublimirbar; eine Spur seines Staubes erregt heftiges Niesen. Das Natronsalz bildet orangerothe, warzenförmig gruppirte Nadeln, das Kalisalz lange glänzende Nadeln, fast von der Farbe der Chromsäure. Das Silbersalz krystallisirt aus der Lösung in vielem kochendem Wasser in sehr dunkelrothen Nadelbüscheln. Das Magnesia- und das Barytsalz bilden seideglänzende, orangegelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Das basische Bleisalz,  $C_6H_2Cl_2(NO_2) \cdot \Theta.Pb. \Theta H$ , wird als orangefarbiger Niederschlag erhalten. Der Aethyläther,  $C_6H_2Cl_2(NO_2) \cdot \Theta C_2H_5$ , wird durch Eintragen von Dichlorphenoläther in rauchende Salpetersäure, Fällern mit Wasser und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in grossen, zolllangen, abgeplatteten, fast farblosen Prismen mit einem schwachen Stich in's Hellgelbe erhalten, die bei 29° schmelzen. — Durch Digestion von Nitrodichlorphenol mit Zinn und Salzsäure erhält man ein (frisch dargestellt) farbloses Zinndoppelsalz; welches nach Abscheidung des Zinns durch Schwefelwasserstoff *salzs.* Amidodichlorphenol,  $C_6H_2Cl_2(NH_2)(\Theta H).HCl$ , in farblosen, am Lichte leicht sich röthenden Blättchen liefert, die in Wasser und Alko-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 540.



hol leicht löslich sind. Das daraus abgeschiedene *Amido-dichlorphenol*,  $C_6H_2Cl_2(NH_2)(OH)$ , bildet seidglänzende weiße Kryställchen, die sich, namentlich feucht, sehr leicht zersetzen.

Kresol.

S. Marasse (1) wies die Anwesenheit von Kresol (Kresylalkohol) im rheinischen Buchenholztheerkreosot nach. — Leitet man Kreosotdampf über erhitzten Zinkstaub, so erhält man Toluol und Anisol. Das Toluol kann aber nur durch die reducirende Wirkung des Zinkstaubs auf Kresol entstanden sein. Wird Kreosot mit concentrirter Salzsäure auf  $150^\circ$  erhitzt, so erhält man Chlormethyl, Brenzcatechin und Kresol; nach der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat Brenzcatechin und Kresol. Daß Kresol nicht schon früher nachgewiesen wurde, erklärt sich aus dem Umstand, daß Kresol (Siedepunkt  $203^\circ$ ) und Guajacol (Siedepunkt  $200^\circ$ ) durch Fractionirung wohl nicht zu trennen sind. Die Anwesenheit des Kresols erklärt auch leicht die Bildung der gechlorten Chinone mit sieben Atomen Kohlenstoff [v. Gorup-Besanez (2)].

Xylol.

Die bekannte Methode zur Einführung von Sauerstoff in die aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Verwandlung in Sulfosäuren und Erhitzen dieser mit Kalihydrat haben etwa gleichzeitig E. Wroblevsky (3) und A. Wurtz auf Xylol angewendet. Obgleich Beide nicht näher die Quelle ihres Xylols anführen, darf wohl angenommen werden, daß sie Steinkohlentheeröl war.

Wroblevsky vermischt die Lösung des xylolschwefels. Kali's mit 2 Mol. Kalihydrat, verdampft in einer Silberschale und erhitzt die trockene Masse in einem Kolben mittelst des Oelbades auf  $300^\circ$  eine Stunde lang. Durch verdünnte Salzsäure wird übersättigt und im Dampf-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 99; Zeitschr. Chem. 1868, 502. — (2) Jahresber. f. 1867, 683. — (3) Zeitschr. Chem. 1868, 232; Chem. Centr. 1868, 771; Bull. soc. chim. [2] X, 286.

strom abdestillirt. Die ölarartig übergehende Flüssigkeit Xylenol.  
 $C_6H_5(GH_2)_2(OH)$ , welche als *Xenol* bezeichnet wird, siedet bei  $214^{\circ},2$  (corr.), hat bei  $22^{\circ}$  ein specif. Gew. = 1,0233 und riecht wie Phenol. In Wasser ist es wenig löslich, leicht in Weingeist und Aether. Durch Eisenchlorid wird es schwach grünlich gefärbt.

Brom verwandelt es in *Tribromxenol*,  $C_6H_7Br_3O$ , das geldgelbe glänzende, bei  $141^{\circ}$  schmelzende Krystalle bildet.

Durch Behandlung von Xenol mit Natrium und Kohlensäure verwandelt es sich in *Xyletinsäure*,  $C_9H_{10}O_3$ , die durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden und durch einen Dampfstrom von beigemengtem Xenol befreit wird.

Die Xyletinsäure bildet weisse, bei  $155^{\circ}$  schmelzende Krystalle, die sich sublimiren lassen. In heissem Wasser ist sie leichter löslich als in kaltem; sie färbt Eisenchlorid violett.

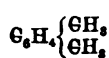
Mit Baryum bildet sie Krystallnadeln  $(C_9H_9O_3)_2Ba + H_2O$ , die bei  $150^{\circ}$  ihr Krystallwasser verlieren. Das Kalksalz,  $(C_9H_9O_3)_2Ca + 2H_2O$ , bildet Krystallnadeln, die bei  $150^{\circ}$  ihr Krystallwasser (2 Mol.) verlieren.

Die Säure ist nach ihren Eigenschaften verschieden von den isomeren Säuren Phloretinsäure, Tropasäure und Melilotsäure.

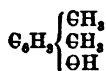
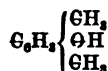
A. Wurtz (1) machte über denselben Gegenstand folgende Mittheilung. Xylen (Xylol) von  $139^{\circ}$  Siedepunkt wurde mit dem zweifachen Volum gewöhnlicher Schwefelsäure in Sulfoxylenensäure, diese in das Baryum-, und zuletzt in das Kaliumsalz verwandelt. Das Kaliumsalz mit dem doppelten Gewicht Kali geschmolzen lieferte das Xylenol, welches mit Salzsäure abgeschieden und in Aether gelöst bei  $210^{\circ}$  überging. Während des Winters erstarrte

(1) Compt. rend. LXVI, 1086; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 372; Zeitschr. Chem. 1868, 489; Chem. Centr. 1868, 769.

**Xylenol.** nun dieses und liefs sich durch Umkrystallisiren aus Aether, Abpressen der Krystalle und Destillation derselben das feste Xylenol rein darstellen. Die Mutterlauge lieferte, mit Wasser destillirt, einen flüssigen, in Wasser fast unlöslichen Körper, das flüssige Xylenol. a) Das feste *Xylenol* schmilzt bei 75°, siedet bei 213°,5. Das geschmolzene Xylenol erleidet beim Erstarren eine bedeutende Contraction; es hat ein specif. Gew. von 0,9709 bei 81°. Es löst sich reichlich in Aether und Alkohol, und stöfst in Temperaturen über dem Schmelzpunkt reichliche Dämpfe aus, die sich an den kälteren Theilen des Gefäßes verdichten. b) Das flüssige *Xylenol* ist eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,036 spec. Gew. bei 0° und 0,9700 bei 81° (Ausdehnungscoefficient 0,000868), siedend bei 211°,5 (759,7 MM. Barometerstand), in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar. Es löst sich in geringer Menge in Wasser und löst selbst kleine Mengen dieser Flüssigkeit auf. Die Isomerie läfst sich folgendermafsen veranschaulichen :



Xylol

 $\alpha$ -Xylenol $\beta$ -Xylenol.

**Chinone.**  
**Tetrachlor-**  
**chinon.**

J. Stenhouse (1) empfiehlt für die Darstellung von Chloranil aus Phenol, chlors. Kali und Salzsäure nach Hofmann folgende Verhältnisse. 3 Th. chlors. Kali's werden in 70 Th. siedendem Wasser gelöst und 1 Th. Phenol zugesetzt. Zu diesem Gemisch werden in einem irdenen Gefäß 14 Th. Salzsäure von 1,16 specif. Gew. auf

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 208; Chem. Soc. J. [2] VI, 141; J. pr. Chem. CIV, 378; Zeitschr. Chem. 1868, 329; Chem. Centr. 1868, 457; Bull. soc. chim. [2] X, 268.

einmal zugesetzt und das Ganze gut umgerührt. Nach einigen Minuten trübt sich die klare bräunlich-rothe Flüssigkeit unter bedeutender Erhitzung, es entwickelt sich ausser Chlor ein unangenehm stechend riechender Dampf unter heftigem Aufbrausen, Chloranil und dreifach-gechlortes Chinon werden in gelben Blättchen, verunreinigt durch bedeutende Mengen eines dunkelrothen chlorhaltigen Oels, ausgeschieden. Wird dieses mittelst einer grossen Menge siedenden Weingeistes ausgezogen, so bleibt das Chloranil ungelöst; doch wurden so nie mehr als 40 Th. Chloranil aus 100 Th. Phenol erhalten. Bessere Ausbeute erhält man auf folgendem Wege. Das Gemenge von Chloranil, dreifach-gechlortem Chinon und rothem Oel wird nach 12- bis 24 stündigem Stehen auf einem Filtrirtuch gesammelt, durch Auspressen möglichst von Wasser befreit und mit seinem gleichen Gewicht Wasser und etwa dem halben Gewicht Jod in einen Kolben gebracht. Der Kolben wird mit einer Condensationsröhre versehen und Chlor eingeleitet, während er im Paraffinbad erwärmt wird. Der Chlorstrom wird so regulirt, dass stets etwas Jod im Ueberschuss ist. Nach 10 bis 12 Stunden wird die Digestion unterbrochen und die Chlorjodlösung abdestillirt, zuletzt unter Durchleiten eines mässigen Chlorstroms. Der Rückstand wird nach dem Erkalten mit Wasser aufgeköcht, die fast ölfreien gelben Blättchen mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, ausgepresst und wiederholt mit wenig Weingeist ausgezogen, wodurch man leidlich reines Chloranil erhält. Das Product beträgt  $\frac{5}{4}$  des angewendeten Phenols. — Andere Versuche, das rothe Oel und das Trichlorchinon in Chloranil überzuführen, ergaben nur ungentügende Resultate. — Zur Reinigung wird das Chloranil in 20 Th. heissen Benzols gelöst, die Lösung filtrirt und Benzol abdestillirt, bis in der heissen Lösung Krystallblättchen sich abzuscheiden beginnen; die Destillation wird dann unterbrochen, das Chloranil nach dem Erkalten in einem Tuche stark abgepresst. Es ist nöthig, dass das Benzol mittelst Schwefelsäure ge-

Tetrachlor-  
chinon.

Tetrachlor-  
chinon.

reinigt sei, da sonst das Chloranil mit einer grossen Menge schwarzer harziger Substanz verunreinigt wird. — Das rothe Oel bildet sich nicht aus Phenolsulfosäure, d. h. aus der Lösung des Phenols in dem gleichen Volum Schwefelsäure und viel Wasser; doch ist die Ausbeute an Chloranil nach diesem Verfahren geringer. — Löst man gleiche Theile Pikrinsäure und chlors. Kali in 30 Th. siedendem Wasser, so bildet sich eine beträchtliche Menge pikrins. Kali und der Zusatz von Salzsäure (7 Th.) bewirkt heftige Reaction; Chlorpikrin destillirt über und Chloranil bleibt in der Retorte zurück; doch erhält man so nur 12 pC. der berechneten Ausbeute. — Chloranil ist nur wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, Vierfach-Chlorkohlenstoff, Aether, Chloroform und Erdöl. — Bei der Darstellung des Chlorhydroanils nach Städeler (1) durch Einwirkung von wässriger schwefliger Säure bilden sich ausser diesem noch andere Producte. Zur Darstellung des Chlorhydranils (Tetrachlorhydrochinons) wird am Besten fein gepulvertes reines Chloranil mit mässig concentrirter Jodwasserstoffsäure und etwa  $\frac{1}{10}$  seines Gewichts gewöhnlichem Phosphor 30 bis 40 Minuten lang digerirt, das Product mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und aus 5 Th. siedendem Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene farblose glänzende Präparat ist noch mit Spuren von Phosphor verunreinigt, der an freier Luft leicht oxydirt wird, worauf die phosphorige Säure mit kaltem Wasser entfernt wird. Diese Verunreinigung kann auch durch Kochen mit wässrigem Schwefels. Kupfer und Umkrystallisiren beseitigt werden. Amorphen Phosphor anzuwenden ist nicht rathsam. Auf diese Weise erhält man in Einer Operation die theoretische Menge reinen Chlorhydranils. Das Tetrachlorhydrochinon,  $C_6Cl_4O_2H_2$ , ist fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Vierfach-Chlorkohlenstoff und Benzol, aber leicht löslich in

(1) Jahresber. f. 1849, 323.

Aether. Es löst sich in kohlen. Natron mit schön grüner Farbe, die sich jedoch rasch unter Abscheidung einiger grüner Nadeln in Braun umändert. Durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure oder besser mit Salpetersäure und Schwefelsäure wird wieder Chloranil gebildet, welches Verfahren zur Reinigung von rohem Chloranil angewendet werden kann. — Beim Durchleiten von schwefliger Säure durch siedendes Wasser, worin Chloranil suspendirt ist, bildet sich, wie bereits erwähnt, hauptsächlich Chlorhydranil, jedoch etwa 30 pC. des Chloranils werden zu anderen Producten umgewandelt. Nach Entfernung der Schwefelsäure durch kohlen. Bleioxyd und des gelösten Blei's durch Schwefelwasserstoff wurde eine in Wasser, Weingeist und Aether äußerst lösliche Substanz erhalten, welche aus letzterem Lösungsmittel in großen Prismen krystallisirte. Bei der Sublimation lieferte sie *Trichlorhydrochinon*,  $C_6H_3Cl_3O_2$ . Durch Zusatz von salpeters. Silber zu einer warmen Lösung der Krystalle wurde ein weißer Niederschlag mit 50 pC. Silber erhalten, der ein Gemenge einer Silberverbindung mit Trichlorchinon zu sein scheint. Salpetersäure wirkte energisch auf Trichlorhydrochinon ein, es destillirte Chlorpikrin über und die Lösung setzte beim Erkalten gelbe Krystalle von Trichlorchinon ab. — Zur Darstellung von reinem Trichlorchinon empfiehlt sich hiernach folgendes Verfahren: Die bei der Darstellung des Chloranils erhaltene Masse wird drei- bis viermal mit kleinen Mengen siedenden Alkohols behandelt, um das rothe Oel zu beseitigen, und dann mit dem 6fachen Gewicht desselben Lösungsmittels ausgezogen; die Flüssigkeit wird heiß filtrirt, das beim Erkalten auskrystallisirende, einen Theil des Chloranils enthaltende Trichlorchinon gesammelt und die abfiltrirte Flüssigkeit noch einmal mit dem ungelösten Theil aufgekocht. Um das Trichlorchinon von dem zurückgehaltenen Chloranil zu trennen, wird das Gemenge nach und nach zu siedender, mäßig concentrirter Jodwasserstoffsäure gesetzt, die einige Stücke Phosphor enthält. Es bildet

Tetrachlor-  
chinon.Trichlor-  
chinon.

Trichlor-  
chinon.

sich so Chlorhydranil und Trichlorhydrochinon, welch' letzteres theils als Oel zu Boden sinkt, theils beim Erkalten auskrystallisirt. Dieß wird gesammelt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen, mit Weingeist gekocht und vom Phosphor abfiltrirt. Die Lösung wird bei gelinder Hitze zur Trockne verdampft und zur Oxydation des Phosphors der Luft ausgesetzt. Die weiße krystallinische Masse wird dann gepulvert und bei 120 bis 130° sublimirt, wobei das Chlorhydranil im Rückstand bleibt. Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus heißem Wasser (10 Th.) wird das Trichlorhydrochinon völlig rein erhalten. Scheidet die wässerige Lösung nicht freiwillig Krystalle ab, so genügt der Zusatz einiger Krystalle oder Eintauchen in eine Kältemischung, um diese Abscheidung hervorzubringen. Das Trichlorhydrochinon löst sich bei 15° in 160 Th. Wasser. Da das Trichlorchinon durch Digeriren mit starker Salpetersäure unter Bildung von Chlorpikrin, Kohlensäure und salpetriger Säure zersetzt wird, löst man das Trichlorhydrochinon, behufs Umwandlung in Trichlorchinon, in heißem, mit Schwefelsäure stark angesäuertem Wasser und setzt eine Lösung von saurem chroms. Kali zu, worauf das Trichlorchinon sich in krystallinischem Zustande ausscheidet. — Wird Trichlorchinon mit Brom einige Stunden lang in zugeschmolzener Glasröhre auf 120 bis 130° erhitzt, so entweicht beim Oeffnen Bromwasserstoffsäure und der Rückstand ist *Trichlormonobromchinon*,  $C_6Cl_3BrO_2$ . Es ist nach dem Waschen mit Wasser sehr wenig löslich in heißem Alkohol, aus dem es beim Erkalten in gelben Tafeln auskrystallisirt. — Durch Digeriren der eben beschriebenen Verbindung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bildet sich *Trichlormonobromhydrochinon*  $C_6Cl_3BrH_2O_2$ . Es ist leicht löslich in Alkohol, woraus es in langen Prismen krystallisirt, und wird durch Kochen mit Salpetersäure leicht wieder in die Verbindung  $C_6Cl_3BrO_2$  umgewandelt.

A. Oppenheim und G. Vogt berichten (1) im Anschluss an einen Theil Ihrer Abhandlung über Allyl- und Propylenderivate (2) über eine neue Bildungsweise des Resorcins. Monochlorbenzol, aus Benzol dargestellt, wurde in monochlorbenzolsulfos. Kali übergeführt und dieses Salz mit Kalihydrat in verschiedenen Verhältnissen geschmolzen; die schmelzende Masse nahm eine schön kirschrothe Färbung an. Nimmt man von vorn herein nur wenig Kali und unterbricht die Operation in diesem Zeitpunkt, indem man die Schmelze in Wasser löst, mit Salzsäure neutralisirt und die Lösung mit Aether schüttelt, so erhält man darin gelöst ein chlorhaltiges Product, das jedoch kein Monochlorphenol zu sein scheint. Setzt man das Schmelzen fort, oder wendet von vorn herein grössere Mengen Kali an, so verschwindet die rothe Färbung wieder und man erhält nach obigem Verfahren aus der Schmelze eine chlorfreie Lösung, die beim Verdunsten säulen- oder plattenförmige farblose Krystalle liefert. Um dieselben rein zu erhalten, muß man sie mit Benzol waschen, abpressen, destilliren und umkrystallisiren. Ihre Analyse ergab die Zusammensetzung des Bioxybenzols,  $C_6H_4(OH)_2$ , und zwar ist es *Resorcin*, wie dieß der Siedepunkt (270 bis 275°) und die violette Färbung mit Eisenchlorid darthut. Der Schmelzpunkt ist 104°. Sie behalten den Geruch des Phenols auch im reinen Zustand, sind von süßem Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Um das Resorcin in möglichst großen Mengen zu erhalten, schmilzt man das sulfos. Salz mit dem doppelten Gewicht Kali, ohne das völlige Verschwinden der rothen Färbung abzuwarten. Zuweilen bleibt die erhaltene Lösung Monate lang syrupartig. Ein-

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 376; Chem. Centr. 1868, 891; Zeitschr. Chem. 1868, 722; Bull. soc. chim. [2] X, 221. —  
(2) Siehe S. 340.



**Resorcin.** mal bildeten sich etwa 2 MM. lange Krystalle, welche nach Rammelsberg's Bestimmung rhombische Prismen (p), mit einer auf die scharfen Kanten aufgesetzten Zuschärfung (q) zeigen.  $p : p = 118$  bis  $119^\circ$ ;  $q : q = 83$  bis  $84^\circ$ ;  $p : q = 112$  bis  $113^\circ$ . Die Kante  $\frac{p}{p}$  ist anscheinend rechtwinkelig gegen  $\frac{q}{q}$ , das System wahrscheinlich zweigliedrig. Diese Bildungsweise zeigt, daß auch die Monochlorbenzolsulfosäure eine Paraverbindung ist.

**Gechlorte  
Toluchinone.**

C. Graebe und E. Borgmann (1) haben aus dem Kresol durch Behandeln mit chlors. Kali ein Gemenge des zwei- und dreifach-gechlorten Chinons des Toluols, von Bichlortoluchinon,  $C_6(CH_3)HCl_2O_2$ , und Trichlortoluchinon,  $C_6(CH_3)Cl_3O_2$ , erhalten. Diese gleichen den gechlorten Chinonen sehr in ihren Eigenschaften, nur sind sie in Alkohol etwas löslicher. Durch schweflige Säure wird das letztere in Trichlorbioxytoluol,  $C_6(CH_3)Cl_3(OH)_2$ , übergeführt. Diese Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in langen farblosen Nadeln. Aus dem Trichlortoluchinon bildet sich durch Kalilauge eine der Chloranilsäure ähnliche Säure.

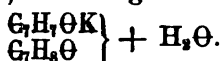
**Guajacol.**

Gorup - Besanez (2) stellte das der Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$  entsprechende Guajacol durch Einführung von Methyl in das Molecul des Brenzcatechins dar. Brenzcatechin, Kalihydrat und methylschwefels. Kali in Röhren auf  $170$  bis  $180^\circ$  erhitzt lieferten eine ölige, mit weißen Krystallen von neutralem schwefels. Kali durchsetzte Masse. Mit Wasser erwärmt, gewaschen und im Wasserstoffstrom getrocknet, begann das Oel bei  $199^\circ$  zu sieden und ging farblos über; es besaß alle Eigenschaften des Gua-

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 118; Bull. soc. chim. [2] X, 424. —

(2) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 247; Zeitschr. Chem. 1868, 392.

jacols und gab mit alkoholischer Kalilauge das saure Salz Guajacol.



Neuerdings von Biechele untersuchtes rheinisches Buchenholztheerkreosot bestand aus viel Kreosol mit wenig Guajacol, und nicht umgekehrt, wie eine frühere Sendung, so dafs also auch hier der Gehalt stets wechselt.

Orcin verbindet sich, nach V. de Luynes (1), mit Orcin. Pikrinsäure direct zu Krystallen von der Zusammensetzung  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{O}$ . Man erhitzt Pikrinsäure mit einer zur Lösung ungenügenden Menge von Wasser zum Sieden und trägt nach und nach Orcin ein, wodurch sich mehr und mehr von der ungelösten, zu einem Oel geschmolzenen Pikrinsäure auflöst, indem sich bei der Lösung jeden Stückchens Orcin eine rothe Wolke bildet. Wenn zuletzt alle Pikrinsäure gelöst ist (20 Grm. Pikrinsäure, 100 Grm. Wasser und 12 bis 14 Grm. krystallisirtes Orcin), so scheiden sich beim Abkühlen reichlich Krystalle aus, deren Farbe an die des doppelt-chroms. Kali's erinnert. Man läßt rasch abtropfen und trocknet im Vacuum, wobei die Krystalle gelb werden. Sie sind äufserst zerfließlich, löslich in Alkohol und Aether; Benzol entzieht ihnen die Pikrinsäure und hinterläßt Orcin. Auf Platinblech erhitzt schmelzen sie und verbrennen mit stark leuchtender Flamme. Ihre wässerige Lösung färbt Seide wie Pikrinsäurelösung. — Aehnlich giebt Pyrogallussäure mit Pikrinsäure und Wasser eine Verbindung mit Pikrinsäure, die in breiten Blättchen krystallisirt und an der Luft leicht schwarz wird. — Mischt man wässerige Lösungen von Orcin und Nicotin, so setzen sich sofort hellrosa gefärbte Tröpfchen einer Verbindung von Orcin und Nicotin ab, die sich in einem Ueberschufs von Nicotin lösen. — Pyrogallussäure

(1) Compt. rend. LXVII, 656; J. pr. Chem. CV, 811; Zeitschr. Chem. 1868, 703.

Orcin.

giebt unter denselben Umständen ein öliges Product, das sich an der Luft nach und nach bräunt. — Aethylenoxyd scheint sich mit Orcin nach Art der organischen Basen zu verbinden. Bringt man in eine mit gasförmigem Aethylenoxyd gefüllte Glasglocke ein Stückchen vorgängig geschmolzenen Orcins, so sieht man das Orcin unter reichlicher Absorption von Aethylenoxyd flüssig werden. 1 Grm. Orcin absorbiert über 400 CC. Aethylenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur. Bei vermindertem Druck giebt es das Gas nicht ab, in Berührung mit festem Kali jedoch fast völlig. — Wässrige Lösung von Orcin löst Rosanilin und nimmt hierbei die lebhafteste Färbung an, die diese Base bei ihrer Lösung in Alkohol oder Säuren zeigt. — Setzt man überschüssiges Chlornatrium zu einer concentrirten Orcinlösung, so erstarrt die Flüssigkeit; der krystallinische Niederschlag enthält Orcin und Kochsalz, ist jedoch nur in Gegenwart von überschüssigem Kochsalz beständig. — Eine kochende wässrige Lösung von Orcin löst eine beträchtliche Menge Nitrobenzol.

Bezüglich der vom Orcin sich ableitenden Farbstoffe macht de Luyne (1) folgende Mittheilungen. — Zur Umwandlung des Orcins in Orcein ist die gleichzeitige Gegenwart des Wassers, des Ammoniaks und des Sauerstoffs der Luft nöthig. Ohne Wasser tritt keine Färbung ein. Die krystallinische Verbindung von Orcin und Ammoniak hält sich, mit trockenem Sauerstoff abgesperrt, Monate lang; bringt man jedoch etwas Wasser hinzu, so tritt die Färbung nach einigen Stunden unter starker Sauerstoffabsorption ein. Statt des Sauerstoffs können auch oxydirende Substanzen angewandt werden. In eine weite Thermometerröhre wurde eine heiße wässrige Orcinlösung, Ammoniak und eine heiße wässrige Lösung des oxydirenden

(1) Compt. rend. LXVII, 239; Instit. 1868, 267; Chem. Centr. 1868, 988; Zeitschr. Chem. 1868, 700.

Körpers gebracht, auf 70° erhitzt und gleich oberhalb der Flüssigkeit zugeschmolzen; zum Vergleich wurden auch Röhren mit Wasser, Ammoniak und Orcin zugleich erhitzt. Uebermangans. Kali, doppelt-chroms. Kali und Ammoniak und Baryumhyperoxyd wurden unter Entstehung des Farbstoffs reducirt, welch letzterer häufig mit dem Oxyd zu einem Lack verbunden war. Mit doppelt-chroms. Kali oder Ammoniak färbt sich die Flüssigkeit zuerst lebhaft blau, wahrscheinlich unter Bildung von Fremy's (1) Chromoxyd-Ammoniaksalzen.

Ammoniakalischer Kupfervitriol wird langsam, aber vollständig zu Kupferoxydul reducirt, welches fast sämtlichen Farbstoff fixirt. Eben so wird Arsensäure reducirt; arsenige Säure wirkt nicht. Die zum Vergleich erhitzten Röhren blieben stets farblos. Bringt man Orcin und Ammoniak unter eine Glocke mit Stickoxyd, so wird es absorbirt und es entsteht eine lebhaft gefärbte Masse. Eben so tritt die Umwandlung ein, wenn statt des Ammoniaks Aethylaminlösung verwendet wird.

Zur Darstellung des Orceïns wurden je 10 bis 15 Grm. Orcin mit 500 Grm. Ammoniak im Kolben auf 45 bis 50° erhitzt, unter stetiger Erneuerung der Oberfläche und Ersatz des entweichenden Ammoniaks. Nach 8 Tagen ist die Flüssigkeit stark violett und klebrig; beim Filtriren läuft die violette Flüssigkeit durch und man erhält auf dem Filter einen Rückstand, der mit concentrirtem Ammoniak ausgewaschen wird, bis die zuerst rothe, dann blaue ablaufende Flüssigkeit fast farblos ist. Das ammoniakalische Filtrat liefert beim Verdampfen eine violette harzige Masse, wahrscheinlich das bisher als Orceïn bezeichnete Product. Der braune, in Ammoniak unlösliche Theil wird getrocknet, in siedendem Alkohol gelöst und die filtrirte carmoisinrothe Lösung im Wasserbad zur Hälfte verdampft. Beim

(1) Jahresber. f. 1858, 162.

Orcin. Abkühlen setzt ein Theil des Gelösten sich ab, der Rest kann durch successive Concentration der Mutterlaugen gewonnen werden. Die so erhaltene stickstoffhaltige Substanz hat das Ansehen eines bräunlichen Pulvers, besteht jedoch aus mikroskopischen farblosen Krystallen, die an der Oberfläche mit einer Spur einer bräunlichen Masse beschmutzt sind. Sie ist unlöslich in Wasser, Ammoniak und siedender Essigsäure, in Alkohol nur schwer löslich; die carmoisinrothe Lösung liefert beim Verdunsten die Krystalle. Kalilauge löst sie zu einer dunkelvioletten, concentrirte Schwefelsäure zu einer lebhaft blauen Flüssigkeit, aus welcher letzterer Lösung auf Wasserzusatz unter Rothfärbung die Masse unverändert ausfällt. Es wurden auf 100 Th. Orcin 81 Th. des harzigen und 20 Th. des krystallisirten Productes erhalten; die Ausbeute scheint mit der Temperatur zu steigen.

Phloron. Mischt man, nach E. v. Gorup-Besanez und v. Rad (1), rheinisches Buchenholztheerkreosot jener Sorte, welche vorwiegend Kreosol enthält, mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Gewichtsmenge Schwefelsäure, löst das Gemisch, das alsbald dunkelrothe Färbung annimmt und sich verdickt, 24 Stunden stehen, und erwärmt alsdann mit dem 6fachen Volum Wasser und der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Gewichtsmenge Braunstein in einer Retorte allmählig und gelinde, so tritt alsbald unter starker Erhitzung und Gasentwicklung Reaction ein. Es destillirt eine gelbe Flüssigkeit, aus der sich bald gelbe Krystalle und erstarrte ölige Tröpfchen abscheiden, während sich das Kühlrohr mit gelben Nadeln erfüllt. Man sammelt die Krystalle und schüttelt das Destillat so lange mit Aether aus, als dieser sich noch gelb färbt. Durch Abdestilliren des Aethers erhält man nun noch Krystalle des Phlorons, die sammt den vorigen abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Das Phloron,  $C_{12}H_8O_2$ , stellt

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 560.

goldgelbe schiefe rhombische Säulen dar, entwickelt beim Erwärmen einen Augen und Schleimhäute angreifenden Geruch, sublimirt stärker erhitzt unzersetzt, ist aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig. In kaltem Wasser ist es wenig, in kochendem reichlich löslich, Alkohol und Aether lösen es ebenfalls sehr leicht. Die Lösungen färben die Haut intensiv braun. Verdünnte Salpetersäure löst es zu einer gelben Flüssigkeit, concentrirte Salzsäure löst es beim Kochen ebenfalls, aus der braunen Lösung scheiden sich beim Erkalten weiße Krystalle aus (Chlorhydrophloron), mit festem Kali liefert es eine grüne Masse, die durch schweflige Säure sofort entfärbt wird; Eisenchlorid endlich bewirkt eine gelbe Färbung. Es ist mit dem Phloron von Rommier und Bouilhon (1) identisch, das Sie aus Steinkohlentheercreosot (195 bis 220°) nach der gleichen Behandlung erhielten. Auch aus den von 198 bis 200° übergehenden Parthieen (Kresol) wird Phloron erhalten. Ob das aus Buchenholztheercreosot bei Behandlung mit chlors. Kali und Salzsäure erhaltene Tetrachlorkreoson ( $C_6H_4Cl_4O_2$ ) mit dem Tetrachlorphloron identisch ist, kann noch nicht entschieden werden.

Phloron.

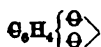
Nach V. de Luynes und G. Esperandieu (2) läßt sich pyrogalluss. Ammoniak in krystallisirtem Zustand in der Art erhalten, daß man Pyrogallussäure in Aether löst und die Flüssigkeit mit Ammoniakgas sättigt. Es scheidet sich ein weißes, sehr deutlich krystallisirtes Salz aus, welches eine Verbindung von Pyrogallussäure und Ammoniak nach der Formel  $C_6H_6O_3 \cdot NH_3$  ist.

Pyrogallussäure.

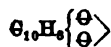
C. Gräbe (3) leitet die sauerstoffhaltigen Derivate des Naphtalins mit 10 Atom Kohlenstoff und Säurecharacter vom Chinon des Naphtalins, dem Naphtochinon ab :

Naphtochinone.

(1) Jahresber. f. 1863, 322. — (2) Ann. chim. phys. [4] XII, 120; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 252. — (3) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 1; Zeitschr. Chem. 1868, 114; Bull. soc. chim. [2] X, 421.

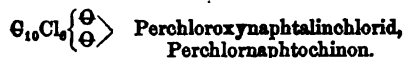
Naphto-  
chinone.

Chinon.

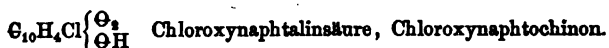


Naphtochinon.

Die beiden bekannten Säurechloride entsprechen den gechlorten Chinonen :



Von diesen leiten sich die Laurent'schen Säuren ab :



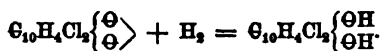
Daran reiht sich die Säure von Martius und Griefs (1)  $\text{C}_{10}\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{c} \ominus \\ \ominus\text{H} \end{array} \right\}$  als Oxynaphtochinon.

Zur Darstellung des Bichlornaphtochinons wird ein Gemenge von Naphtalingelb (2) (einem im Handel vorkommenden Natron- oder Kalksalz des Binitronaphtylalkohols) mit dem 3-4fachen Gewicht chloresurem Kali in rohe Salzsäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, nach und nach eingetragen. Man erwärmt und wenn alles Naphtalingelb hineingegeben ist, fügt man noch so lange portionenweise chlores. Kali hinzu, bis das zuerst entstandene gelbrothe Oel sich in gelbe Krystalle verwandelt hat. Diese werden abfiltrirt, mit heissem Wasser (3) ausgewaschen und durch Behandeln mit kaltem Alkohol von öligen Beimengungen befreit. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man goldgelbe Nadeln, seltener Blättchen des *Bichlornaphtochinons*

(1) Jahresber. f. 1865, 568. — (2) Jahresber. f. 1867, 720. —

(3) Aus dem Waschwasser scheiden sich beim Erkalten farblose oder schwach gelbliche Krystalle aus, ein Gemenge von Phtalsäure und gechlorten Phtalsäuren.

$C_{10}H_4Cl_2O_2$ , unlöslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol oder Aether, ziemlich reichlich in heißem Alkohol. Kalte Natronlauge greift die Verbindung nur langsam an; in kochender löst sie sich leicht mit carmoisinrother Farbe, indem chloroxynaphtalins. Natron entsteht. Sie schmilzt bei  $189^\circ$ , beginnt aber schon unterhalb des Schmelzpunktes in langen gelben Nadeln, zuweilen auch in Blättchen zu sublimiren. Bei der Reduction giebt das Bichlornaphtochinon das Bichlorbioxy-naphtalin :



Durch schweflige Säure gelingt diese Reaction nur beim Erhitzen auf  $130^\circ$  bis  $140^\circ$  in zugeschmolzenen Röhren.

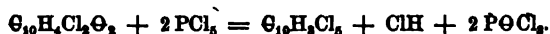
Mit Zinn und Salzsäure wird die Verbindung sehr leicht reducirt, doch wird gleichzeitig ein Theil des Chlors durch Wasserstoff ersetzt. Durch Jodwasserstoffsäure läßt sich leicht *Bichlorbioxy-naphtalin* erhalten. Man erwärmt das Bichlornaphtochinon mit wässriger Jodwasserstoffsäure und einem Stück gewöhnlichen Phosphors im Wasserbad, bis die gelben Krystalle sich in farblose verwandelt haben. Die entstandene Verbindung wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst und vom Phosphor abfiltrirt. Beim Verdunsten des Alkohols oder durch Ausfällen mit Wasser erhält man farblose Säulen, die sich in feuchtem Zustand an der Luft rasch röthlich färben. Das Bichlorbioxy-naphtalin ist in kaltem Wasser gar nicht, in heißem nur wenig löslich. Beim Erkalten der heißen wässrigen Lösung scheidet es sich in schwach röthlichen Nadeln aus. Alkohol und Aether lösen es reichlich. Es schmilzt bei  $135$  bis  $140^\circ$ , bräunt sich und zersetzt sich theilweise beim Erhitzen. In Alkalien löst es sich mit großer Leichtigkeit zu einer Anfangs farblosen Lösung, die an der Luft bald die Färbung der chloroxynaphtalinsäuren Salze annimmt. Durch Eisenchlorid wird es wieder in Bichlornaphtochinon übergeführt.



Naphtho-  
chinone.

Erwärmt man das Bichlorbioxynaphtalin mit Chloracetyl kurze Zeit im Wasserbade, so entweicht beim Oeffnen der Röhren Salzsäure und es sind farblose Säulen oder Nadeln von *Bichlorbiacetoxylnaphtalin*  $C_{10}H_4Cl_2(O_2C, H_3O)_2$  abgeschieden. Durch Waschen mit Wasser, Behandeln mit kalter Natronlauge und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln. Sie schmelzen bei  $236^\circ$  und sublimiren in langen Säulen. In Wasser ist das Bichlorbiacetoxylnaphtalin unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, reichlich in heissem Alkohol und Aether. Kalilauge greift es selbst beim Kochen nicht an; durch Eisenchlorid wird es nicht oxydirt.

Beim Erwärmen von Bichlornaphtochinon mit Phosphorchlorid in einem offenen Gefässe sublimiren beide Körper ohne Einwirkung. Erhitzt man 1 Mol. Bichlornaphtochinon und 2 Mol. Phosphorchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 180 bis  $200^\circ$ , bis die gelben Krystalle verschwunden sind, so entweichen beim Oeffnen Ströme von Salzsäure. Der Röhreninhalt, theils fest, theils flüssig, wird durch Destillation von Phosphoroxychlorid befreit, dann mit Wasser und Natronlauge gewaschen. Bei der Destillation geht hierauf über dem Siedepunkt des Quecksilbers, ein schwach gelblich gefärbtes Oel, *Pentachlornaphtalin*,  $C_{10}H_2Cl_5$ , über, das in der Vorlage erstarrt:



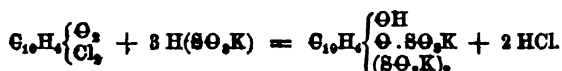
Das Pentachlornaphtalin wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln erhalten. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, reichlicher in heissem Alkohol und leicht in Aether. Es schmilzt bei  $168^\circ,5$ , lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln sublimiren; bei stärkerem Erhitzen destillirt es unverändert. Durch Alkalien wird es nicht angegriffen. Oxydirende Substanzen verwandeln es, wie weiter unten angegeben, in Tetrachlorphtalsäure. — Bichlornaphtochinon löst sich sowohl in neutralem, wie in saurem schwefligsaurem Kali bei

gelindem Erwärmen auf. Beim Erkalten krystallisirt aus der Lösung ein *Sulfosalz* in grossen, meist etwas bräunlich oder gelblich gefärbten Octaëdern, die durch Umkrystallisiren aus Wasser rein und farblos erhalten werden. Das Salz wird durch Chlorbaryum in der Kälte nicht gefällt.

Naphto-  
chinone.

Es hat die Zusammensetzung  $C_{10}H_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{K} \\ (\text{SO}_2\text{K})_2 \end{array} \right. + 2 \text{H}_2\text{O}$  ;

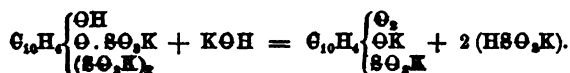
bei 100° verliert es 1  $\text{H}_2\text{O}$ . Es ist in Wasser sehr leicht löslich, in heissem mehr, als in kaltem; Alkohol löst es nicht. Beim Kochen mit Chlorbaryum scheidet sich schwefelsaurer Baryt aus und die Lösung färbt sich gelb. Durch essigsaures Blei entsteht keine Fällung, durch basisch-essigsaures Blei ein weisser, in Essigsäure löslicher Niederschlag. Die Bildung des Sulfosalzes aus Bichlornaphtochinon erfolgt nach der Gleichung :



Das *Natronsalt* wird analog erhalten, doch ist es in Wasser leichter löslich und krystallisirt weniger gut, in un-

ausgebildeten harten Tafeln  $C_{10}H_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{Na} \\ (\text{SO}_2\text{Na})_2 \end{array} \right. + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Beide zersetzen sich beim Erhitzen über 100°. Durch Kalilauge wird das Kalisalz in *oxynaphtochinonsulfosaures Kali* verwandelt :



Der so erhaltene gelbrothe Niederschlag ist wegen seiner Leichtlöslichkeit in Wasser schwer von der überschüssigen Kalilauge und vom schwefligsauren Kali zu befreien. Er ist in stark alkalischer Flüssigkeit wenig löslich, in Alkohol unlöslich. Beim Erkalten der heiss gesättigten wässerigen Lösung erhält man es in gelbrothen, mikroskopischen, sichelförmigen Nadeln. Chlorbaryum bringt in der

Naphtho-  
chinone.

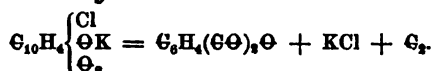
Lösung des Barytsalzes eine gelbe, in Wasser schwer lösliche Fällung hervor. Der durch Chlorcalcium entstehende gelbe Niederschlag ist löslicher. Essigs. Blei erzeugt einen gelben, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Durch Zinn und Salzsäure wird die farblose Hydroverbindung erhalten.

Die *Chloroxynaphtalinsäure* durch Einwirkung von Alkalien auf Bichlornaphtochinon dargestellt, ist mit der nach dem Verfahren von Laurent (1), sowie von P. und E. Depouilly (2) dargestellten identisch. Man übergießt das Bichlornaphtochinon mit etwas Alkohol und giebt concentrirte Kalilauge hinzu. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei kirschrother Nadeln. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die *Chloroxynaphtalinsäure*  $C_{10}H_4$   $\left\{ \begin{smallmatrix} OH \\ \Theta \\ Cl \end{smallmatrix} \right.$  als gelber,

bei 200° schmelzender Niederschlag aus. Das Kalisalz bildet kirschrothe Nadeln, in heißem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich. Das *Barytsalz* fällt als gelber krystallinischer Niederschlag beim Versetzen des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum. Aus der heiß gesättigten wässrigen Lösung scheidet es sich in seideglänzenden gelben Nadeln  $C_{10}H_4Cl\Theta \cdot \Theta Ba + H_2\Theta$  ab, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren. Das *Kalksalz*, eben so erhalten, bildet ebenfalls gelbe Nadeln, die jedoch in Wasser leichter löslich sind. Die mit essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber als kirschrothe Niederschläge erhaltenen Salze sind nicht zu unterscheiden. Chloroxynaphtalinsäure, in Röhren mit 3 Mol.  $PCl_5$  erhitzt, liefert Pentachlornaphtalin, Phosphoroxchlorid und Salzsäure. Behandelt man die Chloroxynaphtalinsäure in wässriger oder alkalischer Lösung mit Natrium, so treten die schon von Strecker (3) beobach-

(1) Ann. chim. phys. [2] LXXIV, 26. — (2) Jahresber. f. 1865, 399. — (3) Ann. Chem. Pharm. LXXV, 17.

teten Reductionerscheinungen auf. Die entstandene Hydroverbindung konnte jedoch nicht rein erhalten werden, da sie sich sehr rasch wieder oxydirt. Eben so wenig gelang dies bei Behandlung mit Jodwasserstoff und Phosphor oder mit Zinn und Salzsäure. Durch Erhitzen von Chloroxynaphtalinsäure mit Natronkalk bis zur Rothgluth erhält man Benzol, wobei sich wahrscheinlich zuerst Phtalsäure bildet. Durch Erhitzen von chloroxynaphtalinsaurem Kali wird *Phtalsäureanhydrid* erhalten :

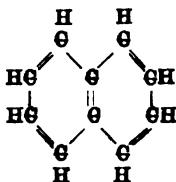
Naphte-  
chinone.

Das *Pentachlornaphtalin* ist gegen Oxydationsmittel viel beständiger als Naphtalin. Chromsaures Kali und Schwefelsäure oder kochende Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. greifen es nicht an; durch rauchende Salpetersäure wird es nach und nach in eine chlorhaltige Säure verwandelt. Diese bildet sich leichter durch Erhitzen mit Salpetersäure von 1,15 bis 1,2 spec. Gew. in Röhren auf 180 bis 200°, bis sich das Pentachlornaphtalin in Krystallblättchen verwandelt hat. Beim Oeffnen entweicht Kohlensäure und Stickoxyd. Die Säure wird entweder durch Umkrystallisiren aus Wasser farblos erhalten, oder kann durch Sublimiren gereinigt werden, wobei sie sich in das Anhydrid verwandelt, welches durch Kochen mit Wasser wieder die Säure liefert. Etwas Säure ist stets auch in der benutzten Salpetersäure gelöst. Die Säure ist *Tetrachlorphtalsäure*,  $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{H}_2\Theta_6$ , nach Aussehen und Verhalten (Anhydridbildung) zur Phtalsäure gehörig. Sie reagirt stark sauer, löst sich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser. Bei raschem Erkalten der heiss gesättigten Lösung scheidet sie sich in farblosen Blättchen aus; bei langsamem Krystallisiren erhält man sie in harten dicken Tafeln. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie bei 250° und verwandelt sich unter Wasserabgabe in das *Anhydrid*,  $\text{C}_6\text{Cl}_4\left\{\begin{array}{c} \Theta\Theta \\ \Theta\Theta \end{array}\right.\Theta$ , das dem

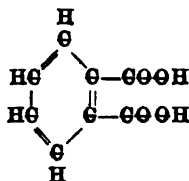
Naphto-  
chinone.

Phtalsäureanhydrid in jeder Hinsicht gleicht. Durch Sublimation erhält man es farblosen glänzenden Prismen oder federartig vereinigten Nadeln. Es schmilzt bei 245°. In kaltem Wasser löst es sich nicht, in kochendem langsam unter Bildung von Tetrachlorphtalsäure. Aether löst es schwierig, ohne es zu verändern. Alkalische Lösungen führen es rasch in *tetrachlorphtalsäure Salze* über. Das tetrachlorphtalsäure Ammoniak entsteht durch Auflösen der Säure in Ammoniak, ist in Wasser leicht löslich und liefert über Schwefelsäure das in Blättchen krystallisirende saure Salz. Das Bleisalz fällt aus dem neutralen Ammoniaksalz durch essigsaures Blei als weißes krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Essigsäure.

Durch diese Untersuchung wird die Formel des Naphtalins  $C_{10}H_8$  oder :



und ihre Beziehung zur Phtalsäure



aufs neue bestätigt. Bezüglich der näheren Ausführungen und der Betrachtungen über Isomerieen verweisen wir auf die Abhandlung und erwähnen nur noch, daß hiernach die Phtalsäure in die Ortho-, die Isophtalsäure in die Meta- und die Terephtalsäure in die Parareihe gehört :

<i>Orthoreihe :</i>	<i>Metareihe :</i>	<i>Parareihe :</i>
Hydrochinon.	Brenzcatechin.	Resorcin.
Oxybenzoesäure.	Salicylsäure.	Paraoxybenzoesäure.
Phtalsäure.	Isophtalsäure.	Terephtalsäure.

C. Gräbe und C. Liebermann (1) haben durch Erhitzen von Alizarin mit Zinkstaub *Anthracen* erhalten und geben hiernach ersterem die Formel  $C_{14}H_8O_4$ . Zu derselben Formel war inzwischen Strecker (2) schon einige Jahre früher durch neue Analysen des Alizarins gelangt. Gräbe und Liebermann betrachten hiernach das Alizarin als ein Hydroxyderivat des Chinons der Anthracenreihe und geben ihm die Constitutionsformel  $C_{14}H_8\left(\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O} \end{smallmatrix}\right)_2$ , wonach es Bioxyanthrachinon genannt wird.

Anthracen-  
derivate.  
Alizarin.

A. Strecker (3) beschreibt ferner einige Nitroproducte, welche Er aus Alizarin darstellte, wodurch die Formel des Alizarins mit 14 At. Kohlenstoff weiter bestätigt wird. Das Alizarin löst sich in kalter rauchender Salpetersäure reichlich und nach kurzer Zeit scheidet sich ein gelber krystallinischer Körper ab. Es ist dies wahrscheinlich ein Nitroalizarin, das leicht veränderlich ist. In warmem Wasser löst es sich auf, aber nach kurzem Kochen scheidet sich, unter Entwicklung von Stickoxydgas, ein glänzend rothes krystallinisches Pulver von *Nitrooxyalizarin*  $C_{14}H_7(NO_2)O_6$  ab. Es läßt sich durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder heißem Aether reinigen. In Kalilauge löst es sich, wie das Purpurin, mit johannisbeerrother Farbe und auch in kochender Alaunlösung ist es mit hellrother Farbe löslich. Das *Kalisalz*  $C_{14}H_5K_2(NO_2)O_6$  wurde durch Fällen der alkoholischen Lösung des Körpers mit weingeistiger Kalilauge in dunkel braunrothen Flocken erhalten. Strecker giebt dem Purpurin die Formel  $C_{14}H_8O_6$ , wonach es Oxyalizarin ist und das erwähnte Nitroproduct als Nitropurpurin bezeichnet werden könnte.

Purpurin.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 49; Zeitschr. Chem. 1868, 279; Chem. Centr. 1868, 948. — (2) Kurzes Lehrb. d. Chemie I, 816 (1866). — (3) Zeitschr. Chem. 1868, 263; Chem. Centr. 1868, 950.

Chrysophan-  
säure.

C. Gräbe und C. Liebermann (1) haben auch gezeigt, daß das *Purpurin* und die *Chrysophansäure* der Anthracengruppe angehören, insofern sie bei der Destillation über Zinkstaub Anthracen liefern. Für das Purpurin nehmen sie die obige von Strecker gegebene Formel an. Gerhardt's Formel der Chrysophansäure  $C_{14}H_{10}O_4$  zufolge wäre sie ein Tetraoxyanthracen, was Gräbe und Liebermann nicht für wahrscheinlich halten. Sie glauben daher die Formel  $C_{14}H_8O_4$  vorschlagen zu müssen, wonach die Chrysophansäure dem Alizarin isomer wäre. Die Chrysaminsäure, welche auch aus Chrysophansäure durch Behandlung mit Salpetersäure entsteht, wird als *Tetranitrobi-oxyanthrachinon* aufgefaßt,  $C_{14}H_2(NO_2)_4\left\{\begin{smallmatrix} \Theta H \\ \Theta \end{smallmatrix}\right\}_2$ , womit die Thatsache übereinstimmt, daß Aloin bei dem Erhitzen mit Zinkstaub ebenfalls Anthracen liefert. Das Gentianin und das Euxanthon gaben bei der Behandlung mit Zinkstaub kein Anthracen.

Aldehyde.  
Dichlor-  
aldehyd.

E. Paterno (2) stellte den zweifach gechlorten Aldehyd dar. Ein Gemenge von Dichloracetal wird mit der 4-6fachen Menge Schwefelsäure destillirt, am besten in einem Oelbade bei 130°. Man sammelt das Product in einer gut gekühlten Vorlage; durch mehrmalige Rectification erhält man den bei 88 bis 90° siedenden *Dichloraldehyd*  $CCl_2H \cdot \Theta \Theta H$  (isomer mit Chloracetylchlorid  $CClH_2 \cdot \Theta \Theta Cl$ ):

$$CCl_2H \cdot \Theta \Theta H \left\{ \begin{smallmatrix} \Theta C_6H_5 \\ \Theta C_6H_5 \end{smallmatrix} \right\} + 2 \Theta \Theta \left\{ \begin{smallmatrix} \Theta H \\ \Theta H \end{smallmatrix} \right\} = 2 \Theta \Theta \left\{ \begin{smallmatrix} \Theta C_6H_5 \\ \Theta H \end{smallmatrix} \right\} + CCl_2H \cdot \Theta \Theta H + H_2O.$$

Frisch dargestellt ist der Dichloraldehyd eine leicht bewegliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser, darin löslich. In

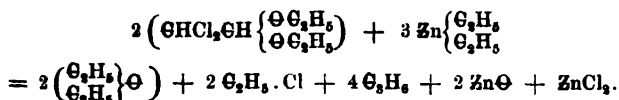
(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 104; Chem. Centr. 1868, 951; Zeitschr. Chem. 1868, 598. — (2) Compt. rend. LXVII, 456; Zeitschr. Chem. 1868, 667; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 371; J. pr. Chem. CIV, 313.

zugeschmolzenen Röhren hielt er sich unverändert; in einer Flasche aufbewahrt, wurde er dick und verwandelte sich endlich in eine weiße feste amorphe Masse. Diese Modification, die dem unlöslichen Chloral entspricht, ging durch Destillation bei etwa 129° wieder in flüssigen, zweifach gechlorten Aldehyd über.

Dichlor-  
aldehyd.

Die Dampfdichte wurde bei 133° zu 3,7 gefunden.

E. Paterno (1) theilt mit, daß Zinkäthyl zwar bei gewöhnlicher Temperatur auf Dichloracetal nicht einwirkt, daß jedoch, wenn man die Mischung beider in einem Rückflußapparat gegen 140° erhitzt, regelmäßige Gasentwicklung eintritt, während man als Rückstand ein Gemenge von Aether, Zinkoxyd und Zinkchlorid erhält. Leitet man das Gas durch eine stark gekühlte Röhre und zuletzt über Brom, so verdichtet sich einerseits Aethylchlorid, andererseits entsteht eine Bromverbindung, die zwischen 132° und 140° siedet. Die Brombestimmung deutet auf ein Gemenge von Aethylen- und Propylenbromid. Man hat also :

Dichlor-  
acetal.

Aethylen und die nicht absorbirten Gase sind jedoch Producte secundärer Einwirkungen.

E. Paterno (2) wies auch das Trichloracetal als Product der Einwirkung des Chlors auf Alkohol nach. Man erhält es zugleich mit Bichloracetal, wenn man Chlor auf 80grädigen Alkohol einwirken läßt. Auf Wasserzusatz erhält man ein zu Boden sinkendes Oel, das mit Kali gewaschen und dann destillirt wird. Die über 185° übergehenden Theile enthalten das Trichloracetal. Zur Isolirung destillirt man diese Theile in einem Strome von Was-

Trichlor-  
acetal.

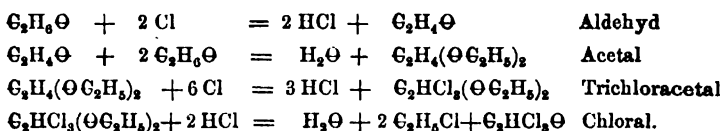
(1) Compt. rend. LXVII, 458; Zeitschr. Chem. 1868, 668; Ann. Chem. Pharm. CL, 134. — (2) Compt. rend. LXVII, 765; Zeitschr. Chem. 1868, 733; Ann. Chem. Pharm. CL, 253; J. pr. Chem. CVI, 64.



Trichlor-  
acetal.

serdampf, fängt sorgfältig das letzte Viertel besonders auf, destillirt dieß von Neuem eben so und erhält so nach mehrmaliger Wiederholung eine mit den Wasserdämpfen übergehende Substanz, die sofort in der Vorlage erstarrt. Abgepresst, destillirt und umkrystallisirt aus Alkohol und Aether stellt diese Substanz das reine *Trichloracetal* dar. Aus 5 Kilogrm. Alkohol wurden kaum 10 Grm. Trichloracetal erhalten, dagegen fast 1 Kilogrm. Dichloracetal. Das Trichloracetal krystallisirt in dünnen glänzenden Nadeln, die dem Caffein ähnlich sehen; es schmilzt bei 72° und siedet unter geringer Zersetzung bei 230°. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether. Erhitzt man Trichloracetal mit Schwefelsäure, so erhält man bei der Destillation eine Flüssigkeit, die alle Eigenschaften des Chlorals zeigt.

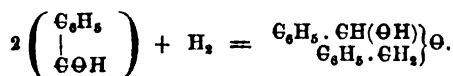
Es erklärt dieß die Entstehung des Chlorals bei der Behandlung von Weingeist mit Chlorgas. Zunächst entsteht hierbei *Aldehyd*, der sich mit Weingeist zu *Acetal* verbindet; das Acetal wird später in gechlorte Acetale, zuletzt in *3fach gechlortes Acetal* verwandelt, welches durch Salzsäure in Aethylchlorid und *Chloral* zersetzt wird. Folgende Gleichungen stellen diese Verwandlungen dar :

Benzol-  
aldehyd.

A. Claus (1) bestreitet die Angabe von Limpricht und Schwanert (2), wonach ihr Toluylenalkohol identisch sei mit dem von Church (3) und Claus (4) aus Bittermandelöl und von Hermann (5) aus Benzoesäure mit Natriumamalgam erhaltenen Körper, sowie mit Zinin's (6) Hydrobenzoin. Der von Church, Hermann

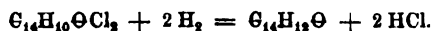
(1) Zeitschr. Chem. 1868, 127. — (2) Jahresber. f. 1867, 675. — (3) Jahresber. f. 1863, 337. — (4) Jahresber. f. 1866, 353. — (5) Jahresber. f. 1864, 346. — (6) Jahresber. f. 1862, 265; f. 1866, 334.

und Claus erhaltene Körper sei *Oxybenzyläther*, ein Uebergangsproduct zwischen Aldehyd und Alkohol, und entstehe nach der Gleichung :

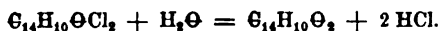
Benzos-  
aldehyd.

Dafür spricht namentlich der Umstand, daß man aus Bittermandelöl mit überschüssigem Natriumamalgam bei genügender Wassermenge fast nur Benzylalkohol erhält, und daß der erwähnte Körper durch Natriumamalgam in Benzylalkohol übergeführt wird, ferner daß derselbe durch Chromsäure schon in der Kälte wieder in Bittermandelöl übergeführt wird. — Dieser Oxybenzyläther scheint seinem Verhalten gegen Salpetersäure nach mit Zinin's Hydrobenzoïn nur isomer zu sein. — Auch das Pinakon  $\text{C}_6\text{H}_{11}\Theta_2$  hält Claus für ein entsprechendes intermediäres Glied zwischen Aceton und Isopropylalkohol.

N. Zinin (1) theilt mit, daß *Chlorobenzil*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{OCl}_2$  <sup>Chlorobenzil.</sup> durch Reductionsmittel, z. B. in alkoholischer Lösung durch Zink und Salzsäure, in *Desoxybenzoïn* übergeführt wird :



Das so erhaltene Product ist fast rein. In derselben Richtung wirkt Zinn leicht auf Chlorobenzil in essigs. Lösung. Erhitzt man Chlorobenzil mit Wasser auf  $180^\circ$ , so zerlegt es sich vollständig in Benzil und Salzsäure :



Beim Erhitzen mit Fünffach-Chlorphosphor auf  $200^\circ$  giebt es ein Tetrachlorid, dessen Zusammensetzung der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_4$  entspricht. Dieser Körper ist in Aether und Weingeist schwer löslich, unlöslich in Wasser. Durch

(1) Compt. rend. LXVII, 720; zum Theil auch Petersb. Acad. Bull. XIII, 32; Zeitschr. Chem. 1868, 504, 718; Chem. Centr. 1868, 1118.

Chlorobenall. Salpetersäure wird er schwer angegriffen. In kochender weingeistiger Lösung wird er durch Natriumamalgam in *Tolan* (1)  $C_{14}H_{10}$  verwandelt, ohne dafs Nebenproducte entstehen.

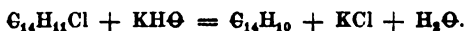
Wird das durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Desoxybenzoin erhaltene ölarartige Product ( $C_{14}H_{11}Cl$ ), das nach der Gleichung :



entsteht, mit Natriumamalgam (und Weingeist?) zusammengebracht, so erhält man *Stilben* :



Bei dem Erhitzen (oder der Destillation) mit Kalihydrat erhält man *Tolan* :



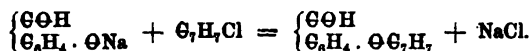
Salicyl-  
aldehyd.

Zur Einführung von Natrium an die Stelle von Wasserstoff in nicht saure Verbindungen (alkoholisches Hydroxyl) wendet W. H. Perkin (2) Aethernatron an. Man löst Natrium in seinem 20-30fachen Gewicht von wasserfreiem Weingeist und setzt zur heissen Lösung die äquivalente Menge salicyliger Säure, worauf sogleich die Abscheidung von goldglänzenden Blättchen von *Natriumsalicylwasserstoff*,  $C_7H_5O \cdot ONa$ , beginnt, die nach dem Abwaschen mit wenig Weingeist rein sind. Wird in gleicher Weise zu 2 Aeq. in Weingeist gelöstem Natrium 1 Aeq. Salicylsäure gesetzt, so erhält man die Dinatriumverbindung der Salicylsäure in weissen Nadeln krystallisirt. Die entsprechende Kaliumverbindung ist wegen ihren grossen Löslichkeit in Weingeist schwieriger darzustellen. Auch aus Salicin erhält man in der nämlichen Weise eine Natriumverbindung  $C_{13}H_{17}NaO_7$  in Gestalt einer weissen leicht zerreiblichen Masse. Mit Gallussäure erhielt Perkin auch

(1) Jahresber. f. 1867, 676. — (2) Rep. br. Assoc. (Norwich 1868) 41; Chem. News XVIII, 110; Zeitschr. Chem. 1869, 126.

Natriumverbindungen, welche mehr Natrium enthielten, als die normalen galluss. Salze, aber keine constante Zusammensetzung zeigten.

W. H. Perkin (1) gelangte durch Einführung von *Benzyl* ( $C_7H_7$ ) an die Stelle von Wasserstoff in der salicyligen Säure und der Salicylsäure zu Isomeren des Benzöins und der Benzylsäure. Durch Erhitzen einer Mischung äquivalenter Mengen von Natriumsalicylwasserstoff und Benzylchlorid mit dem mehrfachen Volum Weingeist auf 120 bis 140°, Abfiltriren von dem ausgeschiedenen Chlor-natrium und Verdampfen erhält man eine dickölige Substanz, welche bei der Destillation größtentheils über 320° übergeht. Das ölige Destillat wird erst mit Kalilauge, hierauf mit einer concentrirten Lösung von zweifachschwefligs. Kali geschüttelt, womit es sich langsam in Krystalle verwandelt. Diese werden in kaltem Wasser gelöst, mit Aether von öligen Verunreinigungen befreit und mit kohleus. Natron zersetzt. Der so abgeschiedene Körper wird in Aether aufgenommen und nach dem Verdampfen desselben als zähflüssiges Oel erhalten, das erst beim Schütteln allmählig erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden kann. Es ist *Benzylsalicylwasserstoff*,  $\begin{matrix} \text{GOH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_7\text{H}_7 \end{matrix}$ , und entsteht nach der Gleichung :



Es ist dem Benzöin isomer, schmilzt bei 46° und giebt mit Schwefelsäure eine gelbe Flüssigkeit, eben so mit alkoholischer Kalilösung. Der Benzylsalicylwasserstoff siedet bei einer oberhalb des Spielraums des Quecksilberthermometers

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 122; Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 24; Zeitschr. Chem. 1868, 333; Bull. soc. chim. [2] X, 280; Chem. Centr. 1868, 476; J. pr. Chem. CIV, 375.

Benzyl-  
salicylverbindungen.

liegenden Temperatur; kalt riecht er schwach aromatisch, an Gewürznelken erinnernd, erhitzt reizend und erstickend. Er ist löslich in Aether, Vierfach-Chlorkohlenstoff, Benzol und Alkohol, aus welchen er in durchsichtigen flachen schiefrhombischen Prismen krystallisirt. In siedendem Wasser löst er sich in geringer Menge. Er wird durch Brom und Salpetersäure angegriffen, verbindet sich mit sauren schweflgs. Alkalien (mit saurem schweflgs. Natron zu schönen glimmerartigen Krystallen); mit Essigsäureanhydrid erhitzt bildet er ein öliges Product. — Wird Benzylchlorid mit natriumsalicyls. Methyl und Weingeist im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erwärmt, so erhält man durch Verdunsten im Wasserbad ein oberhalb 320° übergehendes Oel: rohes benzylsalicyls. Methyl. Diefs Oel wird mit alkoholischer Kalilösung gekocht, das abgeschiedene Kalisalz in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt.

Man erhält so die *Benzylsalicylsäure*  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$  als ein Oel, das innerhalb 24 Stunden erstarrt und aus Alkohol oder besser Vierfach-Chlorkohlenstoff umkrystallisirt wird. Die Säure schmilzt bei 75°, löst sich leicht in Alkohol und wird daraus in kleinen durchsichtigen Tafeln erhalten; auch in siedendem Wasser ist sie etwas löslich. Sie ist mit Benzylsäure isomer, giebt jedoch nicht die Reactionen dergleichen. Das Ammoniumsalz zersetzt sich beim Eindampfen. Das *Silbersalz*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{AgO}_3$ , ist ein weißer Niederschlag, der schon im Wasserbad schmilzt. Das Blei- und Quecksilbersalz sind weiß, das Kupfersalz ist ein blaß apfelgrüner Niederschlag.

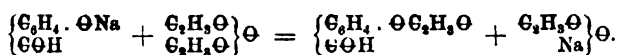
Acetosalicyl-  
aldehyd.

Nach der Angabe von Cahours (1) entsteht aus Salicylwasserstoff beim Erhitzen mit Acetylchlorid ein als *Acetosalicyl* bezeichneter krystallinischer Körper von der Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3 = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ . Schüler (2)

(1) Jahresber. f. 1857, 316; f. 1858, 265. — (2) Jahresber. f. 1857, 317.

konnte diesen Körper nach demselben Verfahren nicht erhalten und auch W. H. Perkin (1) versuchte vergeblich die Darstellung desselben nach dem Verfahren von Cahours. Statt Acetosalicyl erhielt Er vielmehr Parasalicyl (Disalicylwasserstoff). In folgender Weise gelang es Perkin (2) jedoch, die gesuchte Verbindung (3) darzustellen, die von dem von Cahours beschriebenen Körper durchaus verschieden ist. Man setzt Essigsäure-Anhydrid zu einer äquivalenten Menge von gepulvertem Natriumsalicylwasserstoff, der in trockenem Aether suspendirt ist, gießt nach 24stündiger Berührung die Aetherlösung vom essigs. Natron ab und dampft auf dem Wasserbad ein. Man erhält so den *Acetosalicylwasserstoff* zunächst als ein Oel, das aber bald krystallinisch erstarrt. Es entsteht nach folgender Gleichung :

Acetosalicyl-  
aldehyd.



Der Acetosalicylwasserstoff schmilzt bei 37° und erstarrt zu einer atlasartigen krystallinischen Masse; er siedet bei circa 253° und destillirt unter nur geringer Zersetzung. Er ist leicht löslich in Aether und Alkohol, woraus er in seideartigen Nadeln krystallisirt. Die Lösungen geben mit Eisenoxydsalzen keine purpurne Färbung. Mit zweifach-schweflgs. Alkalien vereinigt er sich als Aldehyd. Mit Kalihydrat zerfällt er in essigs. und salicylgs. Kali. Auch durch Kochen mit Wasser wird er zersetzt. Mit Essigsäureanhydrid bildet er beim Erhitzen auf 150° eine krystallinische Verbindung  $\left\{ \begin{array}{c} \text{GOH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \right\} \text{O}, \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ , analog der des Salicylwasserstoffs. Sie schmilzt bei 100 bis 101°, zersetzt

(1) Jahresber. f. 1867, 433. — (2) Chem. Soc. J. [2], VI, 181; Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 203; Chem. Centr. 1868, 488; Zeitschr. Chem. 1868, 427; Bull. soc. chim. [2] X, 282. — (3) Dieselbe ist schon Jahresber. f. 1867, 488 Anmerk. kurz erwähnt.

Acetosalicyl-  
aldehyd.

sich bei der Destillation und scheidet sich aus der Lösung in Essigsäureanhydrid in vierseitigen schiefen Tafeln aus. Sie ist löslich in Aether, Vierfach-Chlorkohlenstoff, Benzol, leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Alkohol. Mit Wasser zerfällt sie bei 150° völlig in Essigsäure und Salicylwasserstoff. — Bei der Bildung von Cumarin aus Acetosalicylwasserstoff scheint also die Anwesenheit des essigs. Natrons nothwendig, da durch die Einwirkung des Essigsäureanhydrids selbst bei 150° keine Zersetzung eintritt. Wahrscheinlich spielt hierbei die Natriumverbindung  $C_2H_3O_2Na$ ,  $C_4H_5O_3$ , die Perkin durch Auflösung des essigs. Natriums in Essigsäureanhydrid nadelförmig krystallisiert erhielt, eine noch nicht erklärte Rolle.

Butyrosalicyl-  
aldehyd.

W. H. Perkin (1) hat auch die analoge Verbindung des Buttersäureradicals dargestellt. Eine ätherische Lösung von Buttersäureanhydrid wird mit Natriumsalicylwasserstoff 2 oder 3 Tage lang in Berührung gelassen, hierauf von dem durch Austausch entstandenen buttersauren Natron abfiltrirt und nach dem Schütteln mit etwas Sodalösung mit wasserfreiem kohlens. Natron getrocknet. Bei der Destillation geht bei etwa 260 bis 270° Butyrosalicylwasserstoff,  $C_6H_4(Θ.C_4H_7.Θ).C_6OH$ , als ein Oel über. Sein Geruch erinnert zugleich an den der Buttersäure und der salicyligen Säure. Concentrirte Kalilauge zersetzt ihn sogleich in die Kaliumverbindungen von Buttersäure und Salicylwasserstoff. Erhitzt man ihn mit Essigsäureanhydrid auf 140 bis 150°, läßt die schwach braun gefärbte Masse dann mit Wasser zwei Tage in Berührung, so erhält man Krystalle von der Zusammensetzung  $C_{13}H_{14}O_6$ , welche mit der oben beschriebenen Verbindung von Acetosalicylwasserstoff mit Essigsäureanhydrid identisch sind. Es mußte also hierbei ein Austausch zwischen Acetyl und Butyryl stattgefunden haben.

Erhitzt man ein Gemenge von Butyrosalicylwasserstoff,

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 472; Ann. Chem. Pharm. CL, 81; Zeitschr. Chem. 1869, 11; Chem. Centr. 1869, 286.

Buttersäureanhydrid und butters. Natron kurze Zeit in offenen Gefäßen zum Kochen, wäscht hierauf mit Wasser und destillirt den Rückstand, so erstarrt das letzte Drittel des Destillats beim Erkalten und durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man reines *Buttersäurecumarin* (1),  $C_{11}H_{10}O_2$ . Die durch Einwirkung von Kalilauge daraus entstehende, der Cumarsäure homologe Säure hat Perkin jetzt genauer untersucht. Wird die Lösung des Buttersäurecumarins in kochender Kalilauge eingedampft, so scheidet sich eine öltartige Schicht ab, welche beim Erkalten erhärtet, so daß man die Kalilauge leicht abgießen kann. Es ist, wie es scheint, eine Verbindung von Cumarin mit Kali. Beim Erhitzen für sich schmilzt sie unter Aufkochen und wird hierauf consistenter und ist jetzt in buttersäurecumarins. Kali verwandelt. In Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt scheidet sich die *Butyrocumarsäure*,  $C_{11}H_{12}O_3$ , ab, die durch Auflösen in Ammoniak und durch Behandlung mit Chloroform von beigemengtem Buttersäurecumarin befreit wird. Die Säure krystallisirt in glänzenden platten Prismen, schmilzt unter angehender Zersetzung bei  $174^{\circ}$ . Sie ist äußerst leicht löslich in Weingeist oder Aether, wenig löslich in Wasser oder Chloroform. Das durch Kochen der Säure mit kohlen. Natron erhaltene Natronsalz ist sehr leicht löslich, krystallinisch. Das Silbersalz,  $C_{11}H_{11}AgO_3$ , fällt zuerst als gelber Niederschlag aus, der rasch weiß und krystallinisch wird. In Wasser ist es wenig löslich. Die ammoniakalische Lösung der Säure verliert beim Eindampfen alles Ammoniak.

R. Fittig (2) betrachtet die Cumarsäure als eine Oxyzimmtsäure und giebt ihr die Constitutionsformel  $C_6H_4(OH) - CH = CH - COO \cdot OH$ ; das Cumarin aber sieht er als *Anhydrid* der Cumarsäure an, wie dies auch

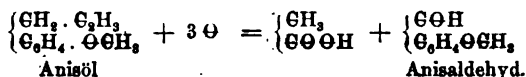
(1) Jahresber. f. 1867, 487. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 595; Chem. Centr. 1868, 892.



Cumarin. andererseits (1) geschehen ist. Die Synthese des Cumarins nach W. H. Perkin (2) wird aber hierdurch nicht verständlicher. Auch steht, wie Perkin (3) hierzu bemerkt, die Eigenschaft des Cumarins, in Alkalien unzersetzt sich zu lösen und damit für sich darstellbare Verbindungen zu geben (ebenso mit Silberoxyd), woraus es durch Säuren wieder abgeschieden wird, im Widerspruch mit der Annahme, daß es ein Anhydrid sei. Unter der wahrscheinlichen Voraussetzung, daß die Cumarsäure Oxyzimmtsäure ist, lassen sich die Beziehungen der beiden Körper vielleicht richtiger in folgender Weise ausdrücken :

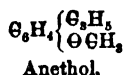
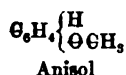


Anisaldehyd. Leitet man, nach G. Städeler (4), die Dämpfe, die sich bei der Darstellung der Anissäure aus Anisöl, chroms. Kali und Schwefelsäure [nach Ladenburg und Fitz (5)] entwickeln, durch einen Kühler, so sammeln sich in der Vorlage ölartige Tropfen an, die aus unverändertem Anisöl und etwas Anisaldehyd bestehen. Wendet man verdünntere Schwefelsäure und mehr Anisöl an, so zerfällt dieß in Essigsäure und Anisaldehyd nach der Gleichung :



Die Atomgruppe  $\text{C}_2\text{H}_5$ , die Essigsäure liefert, kann Vinyl oder Acetenyl sein, auf welcher Verschiedenheit möglicherweise die beiden Hauptmodificationen des Anethols beruhen. Doch kann man auch die Gruppe  $\begin{Bmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{Bmatrix} = \text{C}_3\text{H}_5$  als Allyl auffassen, und hätte man dann :

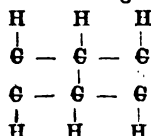
(1) Strecker, Lehrb. d. organ. Chem., fünfte Aufl., 1867, 744. —  
 (2) Jahresber. f. 1867, 436. — (3) Chem. Soc. J. [2] VII, 191. —  
 (4) J. pr. Chem. CIII, 105; Chem. Centr. 1868, 523. — (5) Jahresber. f. 1866, 389.



Anisaldehyd.

und würden die isomeren Modificationen des Anethols von der Stellung des Allyls im Benzolkern (1) abhängen. Eine gute Ausbeute an Anisaldehyd erhält man, wenn man 1 Th. käufliches Anisöl in eine Mischung von 3 Th. chroms. Kali,

(1) Städelers ist der Ansicht, daß im Benzol alle Kohlenstoffatome mit drei ihrer Valenzen unter einander gebunden sind :



Jedes der beiden mittleren Kohlenstoffatome steht in directer Verbindung mit drei benachbarten, während die vier äußeren Kohlenstoffatome mit zwei benachbarten verbunden sind. Es sind also hier, übereinstimmend mit der Beobachtung, zwei Monochlorbenzole und zwei Pentachlorbenzole möglich. Dem entsprechend könnten auch zwei Phenole existiren. Im gewöhnlichen Phenol ist ohne Zweifel eines der vier äußeren Kohlenstoffatome mit Hydroxyl verbunden; wird der Wasserstoff der drei übrigen gleichwerthigen Kohlenstoffatome durch  $\text{NO}_2$  ersetzt, so entsteht die Pikrinsäure. Auch zwei Benzoësäuren würden denkbar sein. Existirt aber nur *eine* Benzoësäure und nur *eine* Gallussäure, so muß in der Benzoësäure der Wasserstoff eines der vier äußeren Kohlenstoffatome des Benzols durch Carboxyl vertreten sein, während in der Gallussäure gleichzeitig die drei übrigen gleichwerthigen Kohlenstoffatome mit Hydroxyl verbunden sind. Die beiden noch übrigen Wasserstoffatome der Gallussäure lassen sich nach Hlasiwetz leicht durch Halogene substituiren; aber es gelang ihm nie, sie durch Hydroxyl zu ersetzen. Sollten jene beiden mittleren Wasserstoffatome des Benzols überhaupt nicht durch Hydroxyl vertreten werden können, so würde nur ein Phenol möglich sein, und von der Benzoësäure würden sich nicht mehr als drei Monoxy- und drei Dioxyssäuren ableiten lassen. — Das Chinon und seine Abkömmlinge enthalten nach Seiner Ansicht nicht mehr den unveränderten Benzolkern; die Verbindung der beiden mittleren Kohlenstoffatome ist hier durch Zwischenlagerung eines Sauerstoffatoms aufgehoben. Bei dieser Anordnung der Atome stellt sich eine nahe Beziehung zwischen Chinon und Aceton heraus, und in der That liefern ja auch Chinonsäure und Chinon bei der Einwirkung von Salzsäure und chlora. Kali eine ansehnliche Menge von gechlortem Aceton.

Anisaldehyd.  $4\frac{1}{2}$  Th. Schwefelsäure und 12 Th. Wasser einträgt und unter allmählichem Zusatz von weiterem Wasser destillirt, so lange das Destillat noch milchig übergeht. Das Destillat wird rectificirt und der Anisaldehyd durch Behandeln mit zweifach-schweflgs. Natron von beigemengtem Anisöl getrennt. Hierbei wird stets etwas Anissäure erhalten und bleibt häufig etwas Chromsäure unzersetzt; ein besseres Verhältniß dürfte deshalb sein: 1 Th. Anisöl, 2 Th. Schwefelsäure und 8 Th. Wasser.

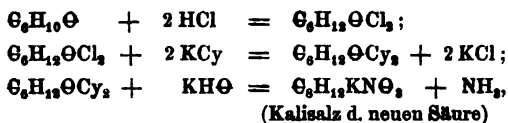
Ketone.  
Aceton.

E. Wroblevsky (1) theilt mit, daß Er bei der Einwirkung von Phosgengas (dargestellt mittelst  $\text{SbCl}_5$ ) auf Aceton nur *Dichloraceton* erhalten habe. Dasselbe entstand auch beim Einleiten von Chlorgas in mit Jod versetztes abgekühltes Aceton als Hauptproduct.

Maxwell Simpson (2) berichtet über einige neue Derivate des Acetons. Reines Aceton wurde mit trockener Salzsäure in der Kälte gesättigt, das Product 10 bis 12 Tage stehen gelassen und dann mit kohlens. Natron gewaschen. Dieses Oel wurde mit eben so viel Cyankalium und viel Alkohol etwa 12 Stunden im Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten filtrirt. Der Niederschlag, mit Alkohol und zuletzt mit Wasser ausgewaschen, war ein weißes Pulver, welches aus siedendem Alkohol unkrystallisirt schöne naphthalinähnliche Blättchen lieferte. Diese Blättchen (ein neutraler stickstoffhaltiger Körper) sublimiren bei etwa  $300^\circ$ , anscheinend ohne Zersetzung, entwickeln mit alkoholischer Kalilösung kein Ammoniak und werden durch salpetrige Säure, unter Bildung einer Verbindung

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 565. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XVI, 364; J. pr. Chem. CV, 187; Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 351.

von sauren Eigenschaften, zersetzt. — Die hiervon abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit wurde mit Aetzkali im Wasserbad erhitzt, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte, vom Alkohol befreit und der Rückstand in Wasser gelöst. Die Lösung, mit Salzsäure neutralisirt, filtrirt, eingedampft und mit überschüssiger Salzsäure versetzt, lieferte beim Stehen eine Krystallmasse, die aus heissem Alkohol und zuletzt aus siedendem Wasser umkrystallisirt in glänzenden prismatischen Nadeln anschiefst. Es sind diese Krystalle einer Säure  $C_6H_{11}NO_3$ , unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether, bei  $171^\circ$  schmelzend. Die Säure entwickelt mit alkoholischer Kalilösung kein Ammoniak, wird durch salpetrige Säure nicht angegriffen und krystallisirt aus Salzsäure unverändert aus. Sie giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung; ihre Salze sind im Allgemeinen sehr löslich in Wasser. Das Silbersalz,  $C_6H_{11}AgNO_3$ , bildet schöne perlmutterglänzende Tafeln; das Natriumsalz,  $C_6H_{11}NaNO_3$ , krystallisirt schlecht; das Quecksilbersalz kann in schönen perlmutterglänzenden Tafeln erhalten werden. — Der neutrale Körper bildet sich, nach weiteren Versuchen, aus dem Phoron, die Säure aus dem Mesityloxyd nach folgenden Gleichungen :



so dafs nur eines der beiden Cyanatome in  $\Theta\Theta\Theta K$  verwandelt wird.

Bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Dichloraceton entsteht, nach E. Mulder (1), Schwefelaceton,  $C_2H_4S\Theta$ , eine hellgelbe Flüssigkeit. Aus ihrer Lösung in Alkohol wird durch Bleizucker ein amorpher rother Körper  $C_2H_4Pb_2S\Theta$  gefällt, eine Verbindung von  $Pb_2S$  mit

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 51.

Aceton. einem der Glucose (auch der Essigsäure) isomeren Körper  $C_3H_6O_3$ , der jedoch daraus nicht abgesondert werden kann, obgleich Indigo in alkalischer Lösung dadurch entfärbt wird. Auch nimmt man den Geruch nach Caramel wahr, wenn man überschüssiges Chlor auf Aceton wirken lässt, dann Kalilauge und hierauf Salzsäure im Ueberschuss zusetzt und im Wasserbad eindampft. Durch basisch-essigs. Blei entsteht in der wässrigen Lösung ein Niederschlag von  $C_6H_2Pb_2O_4$ ; die in Wasser unlösliche Masse giebt in Alkohol gelöst mit Bleizucker einen rothen Niederschlag  $C_9H_9PbO_5$ . Die Säure  $C_9H_{10}O_5$  nennt Mulder (wegen ihrer Aehnlichkeit mit der Apoglucinsäure) *Isapoglucinsäure*. Zerlegt man das durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Aceton erhaltene Product mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht eine Säure, deren Bleisalz die Zusammensetzung  $C_7H_5PbO_3$  hat, außerdem ein Körper, dessen wahrscheinliche Formel  $C_6H_{10}O_5$  der der Glucose sehr nahe kommt, wiewohl er in Wasser sehr wenig löslich ist.

Durch Einwirkung von Kalihydrat auf Dichloraceton entsteht keine Milchsäure, sondern hauptsächlich Essigsäure und Ameisensäure. Wirkt Kalihydrat auf Monochloraceton ein, so entsteht auch keine Propionsäure; es findet hierbei eine schöne rothe Färbung statt, die einer wenig beständigen, Acetoncarminsäure genannten Verbindung angehört.—Er erhielt auch Monochlor- und Monobromaceton durch directe Einwirkung von Chlor und Brom auf Aceton. — Durch Cyankalium entsteht aus Dichloraceton ein krystallinischer Körper  $3C_3H_4Cl_2O \cdot GN.NH_4$ , der mit Salzsäure einen ebenfalls krystallinischen Körper,  $C_9H_{11}Cl_6O_3$ , Isodichloraceton, giebt. — Bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf  $C_3HBr_3O$  entsteht eine gelbe amorphe Verbindung  $C_3HBrS_3O$ .

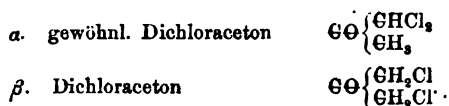
Mulder betrachtet den von Linnemann (1) für Epi-

(1) Jahresber. f. 1863, 328.

bromhydrin gehaltenen Körper als Monobromaceton. — Zeise's (1) Formel für Acetoplatinchlorür  $C_6H_{10}Cl_2Pt_2O$  fand Er bestätigt. — Läßt man rothe rauchende Salpetersäure auf Aceton einwirken, wäscht dann das Product mit Wasser, löst in Alkohol und fällt mit Bleizucker, so erhält man eine gelbe bleihaltige Nitroverbindung.

Aceton.

Monochloraceton setzt sich mit Chlor leicht in Dichloraceton um und bildet sich hierbei neben dem gewöhnlichen Dichloraceton eine kleine Menge eines isomeren Körpers,  $\beta$ -Dichloraceton. Mulder giebt folgende Constitutionsformeln für diese Körper :



Nach Einwirkung von Zinkäthyl auf Aceton im Ueberschuß fand Mulder kein Phoron, auch konnte Derselbe das Chlor im Dichloraceton nicht durch Aethyl vertreten.

W. Weyl (2) theilt vorläufig die Resultate einiger Versuche mit, welche er in der Absicht, die nähere Constitution des Camphers und der Camphersäure zu ermitteln, angestellt hat. Wird Camphersäure mit (bei 127° siedender) wässriger Jodwasserstoffsäure auf 200° erhitzt, so theilt sich die Flüssigkeit in eine wenig gefärbte Oelschicht und eine tief braun gefärbte wässrige Schichte. Beim Oeffnen entweicht heftig Kohlensäure. Das Oel erwies sich als ein Kohlenwasserstoff  $C_nH_{2n}$ , bei 115 bis 118° siedend, von dem Weyl vermuthet, daß sein Moleculargewicht  $C_{10}H_{18}$  sei. Er verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Brom und wird durch Oxydationsmittel nur schwierig angegriffen. Nach 8 tägiger Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhält man inzwischen eine kry-

Campher.

(1) Berzelius' Jahresber. XIX, 603; XX [2], 520. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 94; Zeitschr. Chem. 1868, 496; Chem. Centr. 1868, 833.

Campher. stallisirebare, wahrscheinlich der aromatischen Reihe angehörige Säure. Weyl bemerkt, daß diesem Verhalten der Camphersäure zufolge ihr die Constitutionsformel  $C_8H_{14}O \cdot OH \cdot CO_2H$  gegeben werden könne.

Indem Weyl den Campher selbst in gleicher Weise mit Jodwasserstoffsäure erhitze, erhielt er eine Oelschicht, die nach Behandlung mit Natrium und fractionirter Destillation in größerer Menge *zwei* Kohlenwasserstoffe lieferte. Der *eine*, der Analyse zufolge  $C_9H_{16}$ , siedete bei 135 bis 140° und entsteht aus dem Campher durch Abspaltung von Kohlenoxyd  $C_{10}H_{16}O = C_9H_{16} + CO$ . Der *zweite*, reichlicher vorhandene Kohlenwasserstoff, von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}$  siedet bei 163°. Beide verbinden sich mit Brom unter starker Wärmeentwicklung, ohne Freiwerden von Bromwasserstoff. Zwischen beiden, nämlich bei 155°, destillirt viel Kohlenwasserstoff, der nach der Analyse ein Gemenge von  $C_{10}H_{18}$  und  $C_{10}H_{20}$  sein könnte. In der That wird auch  $C_{10}H_{18}$  bei dem Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 210° unter Abscheidung von Jod angegriffen; der nur in geringer Menge dargestellte Kohlenwasserstoff kochte bei 170 bis 175°. Die beiden Kohlenwasserstoffe  $C_9H_{16}$  und  $C_{10}H_{18}$  werden durch chromsaures Kali und Schwefelsäure leicht oxydirt. Letzterer namentlich lieferte neben wenig Essigsäure eine mit Wasserdämpfen flüchtige aromatische Säure, sowie im Rückstand zwei Säuren, deren *eine* mit Baryt ein schwerlösliches, die *andere* ein leichtlösliches Salz bildet. Die letztere, in größter Menge entstandene Säure, zeigte die Krystallform (unter dem Mikroskop) und nahezu den Schmelzpunkt der *Uvitinsäure* (1) und Weyl vermuthet hiernach, die anderen Säuren könnten *Trimesinsäure* und *Mesitylensäure* sein.

Weyl folgert hieraus, daß der Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  eine zwischen den fetten und den aromatischen

(1) Jahresber. f. 1862, 302.

Körpern stehende Verbindung sei, und zwar ein Derivat desjenigen Hexylens, welches aus Benzol durch Eintritt von 6 H entstehe ohne Oeffnung des Kohlenstoffrings. Die Entstehung der Uvitinsäure zeige ferner das Vorhandensein dreier Seitenketten in symmetrischer Anordnung.

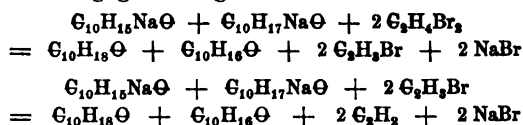
H. Baubigny (1) hat die Producte der Einwirkung des Natriums auf Campher einer wiederholten Untersuchung unterworfen. Er konnte hierbei das von Malin (2) bei Anwendung von Kalium neben Borneol gefundene *campholsaure Salz* nicht bekommen, sondern erhielt Borneol-Natrium und Campher-Natrium. Er drückt jetzt die Reaction durch folgende Gleichung aus:  $2 \text{C}_{10}\text{H}_{16}\Theta + 2 \text{Na} = \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Na}\Theta + \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Na}\Theta$ . Wird dieses Gemenge der beiden Natriumverbindungen mit Methyljodid behandelt, so entsteht Methylcampher und *Methylcampholäther*  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\Theta$ .  $\text{CH}_3$ , welcher letztere bei 194°,5 (corrig. und bei 0,733 MM. Druck) siedet. Es ist dies also die früher als *Methylcampher* (3) beschriebene Verbindung. Auch die früher als *Acetylcampher* aufgeführte Verbindung ist, wie Baubigny jetzt angiebt, *Essigsäure-Borneoläther*, und wird durch Kalilauge in essigsaures Kali und Borneol zerlegt. Er ist optisch unwirksam, die frühere Angabe daher auch in dieser Beziehung zu berichtigen. Der neben Aethylcampher bei der Behandlung der Natriumverbindungen mit Aethyljodid entstehende *Borneol-Aethyläther* liefs sich jetzt isoliren. Die bei der Destillation zwischen 195 und 210° übergehende Flüssigkeit wird successiv mit Natrium behandelt und wiederholt destillirt, wobei er zuletzt als eine bei 200° siedende Flüssigkeit erhalten wird. Diese Aetherart wird im Gegensatz zu Aethylcampher von Phosphorchlorid in der Kälte nicht angegriffen. Dagegen wird sie

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 298, 481, 647; Bull. soc. chim. [2] X, 110, 210. — (2) Jahresber. f. 1867, 724. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1866, 624.



Campher. schon in der Kälte von Salpetersäure, unter Entwicklung salpetriger Dämpfe, in Campher verwandelt.

Behandelt man das Gemenge der beiden Natriumverbindungen mit Aethylenbromid, so entweicht etwas Monobromäthylen, hauptsächlich aber Acetylen, und Campher und Borneol werden gebildet. Man hat hierbei folgende zwei Zersetzungsgleichungen :



Wird das Gemenge der Natriumverbindungen in einem Strom von Kohlensäure auf 90 bis 100° erhitzt und hierauf mit Wasser heftig geschüttelt, so schwimmt auf der wässrigen Lösung eine Oelschicht, von der man die untere Lösung abgießt und möglichst rasch filtrirt. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung unter Abscheidung von reinem Borneol, welches in der Lösung als borneolätherkohlen-saures Salz gelöst war, welches sich inzwischen rasch zersetzt. Die nach 4- bis 6 stündigem Stehen von dem Borneol abfiltrirte Lösung scheidet auf Zusatz einer stärkeren Säure einen Niederschlag von *Camphocarbonsäure*  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$  ab, welche die Elemente von Campher und Kohlensäure direct verbunden enthält. Die Säure krystallisirt, schmilzt bei 118 bis 119°, spaltet sich aber bei stärkerem Erhitzen vollständig in Campher und Kohlensäure. Sie ist in Aether und in Weingeist leicht, in Wasser wenig löslich. Das Bleisalz der Säure enthält 1 Aeq. Blei und ist in Wasser und Essigsäure unlöslich.

Skurou.  
Ameisen-  
säure.

Th. Wilm und G. Wischin (1) untersuchten das Verhalten des *Chlorameisenäthers* (Chlorkohlensäureäthers)

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 150; Bull. soc. chim. [2] X, 33; theilweise auch Zeitschr. Chem. 1868, 5 u. 6.

$\text{ClEO} \cdot \text{OEt} \cdot \text{H}_2$  gegen verschiedene Körper. Sie stellten denselben durch Einleiten von Chlorkohlenoxydgas (s. S. 175) in gekühlten absoluten Weingeist dar.

Anzei-  
sen-  
säure.

Wird dieser Aether (bei verschiedenen versuchten Synthesen) gegen  $150^\circ$  erhitzt, so zerfällt er stets in Chloräthyl und Kohlensäure. — Zwischen Chlorameisenäther und *Cyankalium* findet Einwirkung statt, wahrscheinlich unter Bildung von Cyanameisenäther, welcher durch Kalilauge in Kohlensäure, Chlorkalium und Alkohol zersetzt wird. — Bei Einwirkung von *Natrium* spaltet sich der Chlorameisenäther in Chlornatrium, Kohlenoxyd und Kohlensäureäther. — *Aldehydammoniak* und Chlorameisenäther liefern Carbaminsäureäther, Aldehyd und Salzsäure. — Trägt man in ein Gemenge gleicher Gewichtstheile der Aetherart und *Phenol* hinreichend Natrium ein, um alles Chlor zu binden, so bildet sich unter heftiger Reaction und starker Erhitzung neben viel Kohlensäurephenyläthyläther *Salicylsäureäther*. Man kocht hierauf die ganze Masse mit concentrirter Kalilauge, übersättigt mit Salzsäure, hebt die abgeschiedene, die Salicylsäure in Lösung haltende Phenylsäure ab und schüttelt mit kohlensaurem Ammoniak. Durch Uebersättigung der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure erhält man die Salicylsäure. Ein durch Eiswasser kalt gehaltenes Gemenge von Phosgenäther und Phenol mit Natrium behandelt, oder Natriumphenylat in der Kälte mit Chlorkohlensäureäther behandelt, liefern keine Salicylsäure. — Beim Eintragen von *Natrium* in ein Gemenge von Alkohol und Chlorameisenäther bildet sich Kohlensäureäther, wie überhaupt der Chlorameisenäther beim Erwärmen mit Alkohol vollständig in Kohlensäureäther übergeführt wird, was schon Butlerow zeigte (1) — Mit großer Leichtigkeit geschieht die Substitution von typischen Wasserstoffatomen in vom Ammoniak

(1) Jahresber. f. 1863, 475.

Ameisen-  
säure.

sich ableitenden organischen Verbindungen durch die einwerthige Gruppe  $\text{C}\Theta \cdot \text{C}_2\text{H}_5\Theta$  (vgl. auch Carbanilidsäureäther). Erhitzt man gleiche Mol. *Harnstoff* und Chlorameisenäther, so erfolgt bald vollständige Zersetzung unter Bildung von Allophansäureäther, den man durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Wasser leicht rein erhält. Nach dieser Zersetzung ist der Allophansäureäther Harnstoff, worin ein Wasserstoffatom durch  $\text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\Theta$  ersetzt ist:  $(\text{NH}_2) \cdot \text{CO} \cdot (\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\Theta)$ . — Chlorkohlensäure scheint auf die Chloride ein- und zweibasischer Säuren nicht einzuwirken. — Acetylen wirkt weder im Sonnenlicht, noch wenn man es mit Phosgen durch erwärmte Ballons leitet, auf letzteres ein. — Auch versuchten die Verfasser ohne Erfolg aus Siliciumwasserstoff und Phosgen das Chlorid einer siliciumhaltigen Essigsäure ( $\text{SiCH}_3\Theta \cdot \text{Cl}$ ) darzustellen.

Essigsäure.

Nach den Untersuchungen von H. Kopp liegt der Siedepunkt des Essigsäure-Methyläthers ( $56^{\circ},3$ ) sehr nahe dem Siedepunkt des metameren Ameisensäure-Aethyläthers ( $54^{\circ},9$ ). Es kann diese annähernde Gleichheit der Siedepunkte entweder nur ein zufälliges Zusammentreffen, oder eine naturgesetzliche Thatsache sein; in ersterem Fall ist es wahrscheinlich, daß unter größerem oder geringerem Druck, als dem der Atmosphäre, die Siedepunkte auseinander rücken werden, in letzterem Fall dagegen werden beide Aetherarten bei *allen* Temperaturen annähernd gleiche Dampfspannung zeigen. C. W. Dittmar (1) hat sich bemüht, diese Frage einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Er hatte hierbei zunächst die nicht geringe Schwierigkeit der Darstellung dieser Aetherarten in absolut reinem Zustand zu überwinden (hinsichtlich deren wir auf die Abhandlung verweisen). In einer ersten Versuchsreihe fand Er die Dampfspannung des Ameisensäure-Aethyläthers bei  $16^{\circ}$  um 8,8 MM. höher als die des Essig-

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 477; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 313; Zeitschr. Chem. 1869, 96.

säure-Methyläthers. Die Differenz nahm bei steigender Temperatur allmähig zu (bis 18,2 MM. bei 28°,6), dann aber wieder ab und war zuletzt bei 56°,2 nur äusserst gering (1,5 bis 0,7 MM). Bei einer zweiten Versuchsreihe, in welcher die Aetherarten mit besonderer Sorgfalt gereinigt und bei der Untersuchung auch als fast vollkommen rein sich ergeben hatten, wurde in einem anderen Apparat die *Differenz der Spannungen* beider Aetherarten unmittelbar abgelesen. Die Dampfspannung des Ameisensäure-Aethyläthers übertraf die des essigs. Methyläthers bei 18° um 15,35 MM., bei 10° um 21,6, bei 29°,5 um 21,6 MM., bei 43° um 30,6, bei 54° um 38,5, bei 69° um 52,7 und bei 78°,75 um 60 MM. Quecksilberdruck (auf 15° reducirt). Dittmar folgert hieraus, dass die Tension des Ameisensäure-Aethyläthers (zwischen 18 und 80°) gröfser ist als die des Essigsäure-Methyläthers, und dass die Differenz bei steigender Temperatur wächst. Er berechnet ferner als Annäherung folgende Temperaturen *gleicher Dampfspannung* :

Ameisens. Aethyl	20°	26°	33°	43°	53°
Essigs. Methyl	21,7	27,8	34,7	44,5	54,4.

Anschließend an die von Scheurer-Kestner dargestellten Eisenoxydsalze mit zwei Säuren und an dessen

Chromacetonitrat  $4 \left\{ \begin{array}{c} (\text{Gr}_2)^{\text{VI}} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ 2 (\text{N}\text{O}_2) \end{array} \right\} \text{O}_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$ , durch Anwen-

dung der berechneten Mengen dieser Substanzen und Eindampfen in Vacuum erhalten, stellte P. Schützenberger (1) durch Vermischen von 4 bis 5 Aeq. neutralem Chromacetat und 1 Aeq. neutralem Nitrat ein in grünen Blättchen oder Körnern krystallisiertes Salz dar. Dasselbe

hat bei 110° getrocknet die Formel:  $4 \left\{ \begin{array}{c} (\text{Gr}_2)^{\text{VI}} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ (\text{N}\text{O}_2) \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ ;

(1) Compt. rend. LXVI, 814; Zeitschr. Chem. 1868, 531; Chem. Centr. 1868, 538; J. pr. Chem. CVII, 124.

Essigsäure. es löst sich in warmem Eisessig und giebt beim Abkühlen grüne Blättchen, denen nach dem Trocknen im Vacuum oder bei 100° die Formel:  $5 \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{Cr}_2)^{\text{VI}} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{N}\text{O}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_6 + 4 \text{H}_2\text{O}$  zukommt.

Beim Erhitzen dieser Salze entweichen gegen 200° Wasser und Essigsäure; über 200° tritt salpetrige Säure auf und die pulverige Masse nimmt eine ausgesprochen gelblichbraune Farbe an. Jetzt löst sie sich noch in Wasser mit schmutzigbrauner Farbe und liefert Reaction auf Chromsäure. Gegen 350° (im Quecksilberdampf) vollzieht sich plötzlich eine äußerst lebhafte Reaction unter starker Gasentwicklung, dann bleibt ein feines leichtes hellgrünes Pulver, in der Wärme verglimmend. Diefes letztere durch Erhitzen im Kohlensäurestrom erhalten, besafs die Zusammensetzung  $3 \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{Cr}_2)^{\text{VI}} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_6$ , war also das erste Anhydrid der Triaceto-chromsäure.

Mit Wasser verbindet sich diefes Pulver unter Wärmerhöhung augenblicklich zu einem dunkelgrünen homogenen Teig. In dünnen Lagen auf Papier oder Porcellan trocknet dieser Teig zu einem eigenthümlich dunkelgrünen Anstrich. Bei Vermehrung des Wassers schwillt der Teig mehr und mehr auf und bietet zuletzt den Anblick einer wirklichen grünen Lösung. Diese Lösung ist colloidal, denn bei Hinzufügung eines neutralen Alkalisalzes scheidet sich sämmtliches Acetat ab. — Wird das Anhydrid bis gegen 400° erhitzt, so verliert es noch Essigsäure, behält jedoch die Fähigkeit, sich mit Wasser zu verbinden; wahrscheinlich bildet sich das zweite Anhydrid der Diaceto-chromsäure  $2 \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{Cr}_2)^{\text{VI}} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_4$ . Zuletzt, im Schwefeldampf, ist die Zersetzung vollständig: es bleibt wasserfreies Oxyd und Kohle.

H. Kolbe (1) untersuchte, im Anschluß an Seine Eisigsäure. frühere Arbeit (2), die Einwirkung des electrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoffs auf Essigsäure. — Als Electrolyt nahm Er Eisessig, gemischt mit hinreichend Wasser und Schwefelsäure, um ihn leitend zu machen, als Electroden zwei Platinplatten, die ohne trennendes Diaphragma in die Flüssigkeit tauchten; die Flüssigkeit wurde während der Electrolyse kalt gehalten. Er hoffte so Glycolsäure oder Dioxacetsäure zu erhalten. Wird nach 12stündiger Einwirkung des Stroms die Flüssigkeit mit Barytwasser von Schwefelsäure befreit und verdampft, so bleibt eine kleine Menge einer klebrigen, nicht flüchtigen Substanz, die saure Eigenschaften besitzt und über Schwefelsäure langsam krytallisirt. Diese Säure ist jedoch wahrscheinlich nur isomer mit der Glycolsäure: ihr Verhalten und besonders das Verhalten ihrer Salze unterscheiden sie deutlich von Glycolsäure. — Sollte sich dieß bestätigen, so würde es die Annahme unterstützen, daß die 4 Wasserstoffatome des Sumpfgases und die 3 des Methyls nicht gleichen Werth haben.

Leitet man, nach N. Jazukowitsch (3), Chlorgas Chloressigsäure. zu mit Jod versetztem Acetylchlorid, am Besten auf die Oberfläche und sorgt für gute Abkühlung der entweichenden Gase, so läßt sich durch Fractioniren des Rohproducts über dünnes Kupferblech sehr leicht reines *gechlortes Acetylchlorid* (Siedepunkt 106°) gewinnen. Versetzt man dieß mit der äquivalenten Menge Wasser, so erstarrt es zu Chloressigsäure. Auf den durch Einwirken von Chloracetylchlorid auf Harnstoff entstehenden Chloracetylharnstoff  $\text{C}\Theta\text{N}_2\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_2\Theta\text{Cl})$  scheint Cyankalium einzuwirken.

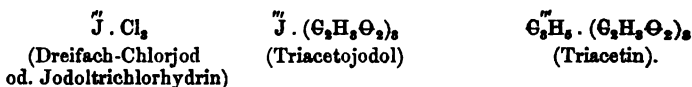
P. Schützenberger (4) hat seine Untersuchungen Triaceto-  
jodol.

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 195. — (2) Jahresber. f. 1849, 335. —

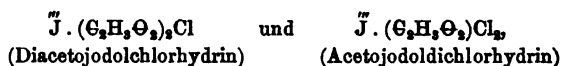
(3) Zeitschr. Chem. 1868, 234; Bull. soc. chim. [2] X, 252. — (4) Compt. rend. LXVI, 1840; LXVII, 47; Zeitschr. Chem. 1868, 482, 590; J. pr. Chem. CVII, 108.

Triaceto-  
Jodol.

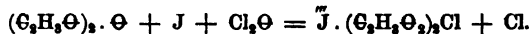
über Essigsäure-Jod (1) fortgesetzt. Er vergleicht dasselbe einerseits mit dem Dreifach-Chlorjod und andererseits mit dem Triacetin und nennt es Triacetojodol :



Hiernach sieht die Theorie noch zwei intermediäre Verbindungen voraus :



von welchem erstere auch erhalten wurde. Dieses *Diacetojodolchlorhydrin* ist der vom Verfasser bereits früher (2) erwähnte gelbe krystallinische Körper, der sich beim Einleiten von trockener unterchloriger Säure in ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod zuerst abscheidet, sobald alles Jod in Lösung gegangen und die Flüssigkeit nur mehr orangegelb gefärbt ist. Nimmt man 2 Th. Essigsäureanhydrid auf ein Theil Jod, so erstarrt die Flüssigkeit. Die Krystalle lassen sich durch 2-3maliges Umkrystallisiren aus Essigsäureanhydrid (bei 60°) reinigen; zur Entfernung der Mutterlauge läßt man abtropfen, wäscht mehrmals mit Vierfach-Chlorkohlenstoff (auf 10° abgekühlt) und trocknet im Vacuum. Die hellgelben langen Nadeln können in trockenem Zustand bei Abschluß der Feuchtigkeit lange ohne Zersetzung aufbewahrt werden, während sie sich in ihrer Mutterlauge von Essigsäureanhydrid schon nach wenigen Tagen zersetzen. Sie haben die Zusammensetzung  $\text{J} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Cl}$  und entstehen nach der Gleichung :

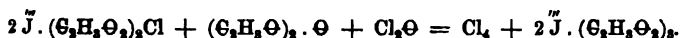


In der That beobachtet man bei der Darstellung nur das Verschwinden von Jod und Entwicklung von Chlor.

(1) Jahresber. f. 1861, 347; f. 1862, 240. — (2) Jahresber. f. 1862, 240.

Ueberschufs von unterchloriger Säure verwandelt das Diacetojodolchlorhydrin bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid unter lebhafter Chlorentwicklung in Triacetojodol:

Triaceto-  
Jodol.



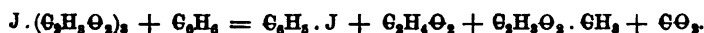
Wasser zersetzt es unmittelbar in Essigsäure, Salzsäure, Jodsäure und Chlorjod. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt zersetzt es sich gegen  $100^\circ$  und giebt Acetylchlorid, Jodessigsäure, etwas freies Jod, Kohlensäure und Essigsäure-Methyläther:



Bezüglich der Eigenschaften des Triacetojodols ist noch zu erwähnen: Metalle, wie z. B. Kupfer, wirken in der Kälte auf seine Lösung in Essigsäureanhydrid ein und liefern essigs. Salz und Jodmetall. — Zinkäthyl wirkt energisch ein und liefert essigs. Zink, Essigäther und Jodäthyl:



Triacetojodol wirkt in der Kälte nicht auf reines und trockenes Benzol. Erhitzt man es mit überschüssigem Benzol ohne den Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs zu überschreiten, so löst sich das Jodol zuerst auf und krystallisirt beim Erkalten wieder aus, aber nach und nach verschwindet es und wenn die Flüssigkeit beim Erkalten keine Krystalle mehr absetzt, so enthält sie bei  $186$  bis  $190^\circ$  siedendes Monojodbenzol und einen festen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen und daraus krystallisirenden Körper, der ein Gemenge von Tetra- und Pentajodbenzol zu sein scheint. Ausserdem entstehen Kohlensäure, Essigsäure und Essigsäuremethyläther:



Die Zersetzung des Diacetojodolchlorhydrins mit Essigsäureanhydrid ist eine neue Methode der Darstellung von Jodessigsäure. Leichter jedoch erhält man diese Säure, wenn man, nach der Methode von Kekulé, ein Gemenge



Triaceto-  
jodol.

von Essigsäureanhydrid, Jod und Jodsäure zum Sieden erhitzt ( $140^{\circ}$ ), wobei die Reaction gemäßiget werden muß. Hat man genügend Jodsäure angewandt, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Krystallmasse von Jodessigsäure, die man durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol leicht rein erhalten kann. Die Säure scheidet sich beim Erkalten in schönen perlmutterglänzenden Blättchen ab. — Die Umwandlung des Diacetojodolchlorhydrins durch Essigsäureanhydrid vollzieht sich von selbst, sobald man bei der Darstellung von Triacetojodol zu kühlen unterläßt. Die Flüssigkeit geräth alsdann, wenn sie gerade Krystalle absetzen soll, in heftiges Sieden. Leitet man weiter unterchlorige Säure ein, so zeigt die Flüssigkeit das Streben sich zu erhitzen und statt freien Chlors und Triacetojodols bemerkt man wachsende Mengen von Chloressigsäure und Acetylchlorid. Unterbricht man sogleich nach der ungestümen Zersetzung des Diacetojodolchlorhydrins, so bleibt nach dem Verdampfen eine dicke farblose Flüssigkeit, die zu Jodessigsäure erstarrt; läßt man dagegen den Gasstrom einwirken, bis das Gemisch sich nicht mehr merklich erwärmt, so bleibt eine syrupartige, chlorhaltige Säure. — Destillirt man zwischen diesen beiden Zeitpunkten, so erhält man nach einander Acetylchlorid, Essigsäuremethyläther, Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Chloressigsäure gemengt mit freiem Jod; zuletzt (bei ungefähr  $205^{\circ}$ ) bleibt eine dicke saure Flüssigkeit, in Wasser in allen Verhältnissen löslich, bei gewöhnlicher Temperatur nicht krystallisirend. Diese Flüssigkeit ist ein Gemenge von Jodessigsäure mit der erwähnten chlorhaltigen Säure und einer jodhaltigen Säure, die sich durch die Leichtigkeit auszeichnet, mit der sich ihr Barytsalz beim Kochen in Jodbaryum und eine *syrupartige Säure* spaltet. Zur Reindarstellung dieser letzten wurde der Destillationsrückstand mit Wasser verdünnt, mit Barythydrat übersättigt und zum Kochen erhitzt. Die stark alkalische Lösung wurde nach wenigen Minuten wieder sauer; es wurde nun während des Kochens

Triacet-  
jodol.

Baryt zugefügt, bis die Flüssigkeit alkalisch blieb. Der Ueberschuß von Baryt wurde mit Kohlensäure entfernt und mit Alkohol ein amorphes, pflasterartiges Barytsalz ausgefällt, während Jodbaryum in Lösung blieb. Dieses Salz, durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol gereinigt, wurde mit einer ungenügenden Menge Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat verdunstet und die zurückbleibende syrupartige Säure durch Aether, worin sie leicht löslich ist, vom überschüssigen Barytsalz befreit. Die ätherische Lösung, im Vacuum verdunstet, hinterläßt die Säure als syrupartige, nicht krystallisierende Flüssigkeit. Bei 120° getrocknet verliert sie Wasser und verwandelt sich in eine saure, amorphe Masse, starr in der Kälte, schmelzend über 100° und in Wasser löslich. Auf einem Platinblech erhitzt bläht sie sich auf und verbrennt unter Hinterlassung von Kohle mit einem Geruch ähnlich wie ihn die Weinsäure giebt. Der feste Körper gab bei der Analyse Zahlen, die zur Formel  $C_6H_{10}O_8$  führen. In Eigenschaften und Zusammensetzung nähert er sich der Zuckersäure, mit der er isomer oder identisch ist; er kann auch als *Triglycolsäure*  $(C_3H_5O)_3 \begin{smallmatrix} \Theta \\ H_4 \end{smallmatrix} \Theta_5$  betrachtet werden. (?)

Bei einem anderen Versuche, der kurz nach der heftigen Einwirkung unterbrochen wurde, theilte man die syrupartige Masse, in Wasser gelöst, in 2 Theile. Der eine lieferte, in der Kälte mit Baryt gesättigt und im Vacuum verdunstet, zuerst jodessigs. Baryt und dann eine Krystallisation des Barytsalzes der erwähnten jodhaltigen Säure mit etwas jodessigs. Baryt. Diese Säure konnte noch nicht rein erhalten werden, doch scheint sie nach den Analysen und besonders nach der Formel ihres Spaltungsproducts die Zusammensetzung  $C_6H_9JO_8$  zu besitzen. — Die zweite Partie wurde mit kohlen. Kalk unter Kochen neutralisirt; die filtrirte Lösung gab beim Eindampfen reichliche Mengen von feinen weißen Nadeln des *Kalksalzes*  $C_6H_9Ca_2O_8 + H_2O$ . Dieses Salz, mit einer unzureichenden Menge

Triaceto-  
odol.

Schwefelsäure zersetzt, lieferte eine halbflüssige, in Wasser und Aether lösliche Säure, der (bei 105° getrocknet) die Formel  $C_6H_{12}O_8$  zukommt. Das *Barytsalz* krystallisiert leicht in durchscheinenden harten, in Wasser ziemlich löslichen Prismen und hat bei 120° getrocknet die Zusammensetzung  $C_6H_5Ba_3O_8 + H_2O$ . Wird die neue Säure auf 140° erhitzt, so verliert sie Wasser und verwandelt sich in eine feste, krystallinische, lösliche Säure  $C_6H_5O_8$ , die wahrscheinlich mit Baeyer's (1) Aceconitsäure identisch ist, während die syrupartige Säure wahrscheinlich dessen Citracetsäure ist. — Hat die Einwirkung der unterchlorigen Säure lange genug gedauert, so wird alles Jod der Jodessigsäure frei und der syrupartige Rückstand der Destillation (200°) besteht aus der Säure  $C_6H_5ClO_8$ , deren Barytsalz sich beim Kochen in Chlorbaryum und eine ebenfalls *syrupartige Säure*  $C_6H_{10}O_7$  ( $= C_6H_{12}O_8 - H_2O$ ) spaltet, welche in geringen Mengen auch bei den vorhergehenden Operationen gefunden wurde. Das Barytsalz ist nach dem Verdunsten ein dicker Syrup, der nach mehreren Stunden zu einer krystallinischen Masse ( $C_6H_7Ba_3O_7 + H_2O$ ) erstarrt.

Essigsäure.

F. Lossen (2) hat die Essigsäure durch directe Oxidation in Oxalsäure übergeführt. 1 Th. essigs. Natron wird mit 1 Th. Natronhydrat und 2 Th. übermangans. Kali's in wenig Wasser gelöst und eingekocht. Die trockene Mischung wird unter stetem Umrühren bis zu einer Temperatur, bei der oxals. Kali noch nicht zersetzt wird, so lange erhitzt, bis eine Probe sich nicht mehr mit grüner Farbe löst. Aus der Lösung kann sodann der oxals. Kalk erhalten werden. Man kann den Vorgang durch folgende Gleichung ausdrücken :

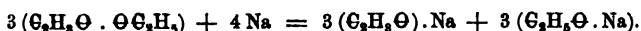


(1) Jahresber. f. 1864, 397; dagegen f. 1865, 394. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 174; Zeitschr. Chem. 1869, 153; Bull. soc. chim. [2] XI, 311.

Ueber die Wirkung der Alkalimetalle auf neutrale Aetherarten weichen die Angaben der Chemiker wesentlich von einander ab. Nach Löwig und Weidmann (1) entwickelt Natrium aus Essigäther, worin es sich allmählich löst, kein Wasserstoffgas, während Geuther (2), sowie später Frankland und Duppa (3) annehmen, daß das Natrium hierbei eine ihm äquivalente Menge von Wasserstoffgas entbinde. J. A. Wanklyn, der schon früher (4) die Angabe Löwig und Weidmann's bestätigt gefunden hatte, kommt jetzt wieder darauf zurück und theilt folgende nähere Angaben (5) mit.

0,3 Grm. Natrium entwickelte, indem es sich in Essigäther löste, nur 23 CC. Wasserstoffgas, während die äquivalente Menge 140 CC. betragen würde. Essigs. Amyläther mit 0,6 Grm. Natrium bis zum Verschwinden desselben erhitzt, gab keine Spur von Wasserstoffgas. Auch aus Buttersäure-Aethyläther (47 Grm. davon mit 7,5 Grm. Natrium und 40 CC. reinem Aether) wurde kein Wasserstoffgas erhalten. Ebenso fand beim Auflösen von Natrium in Valeriansäure- und Benzoësäure-Aethyläther keine Gasentwicklung statt.

Da nun Geuther gezeigt hat, daß das Hauptproduct der Einwirkung des Natriums auf Essigäther die Zusammensetzung  $C_6H_5NaO_2$  hat, so muß eine andere Gleichung als die von Geuther gegebene von seiner Entstehung Rechenschaft geben und Wanklyn giebt ihr folgenden Ausdruck :

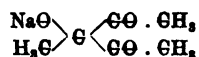


Es entstehen daher hiernach aus 3 Mol. Essigäther 3 Mol. Aethernatron. Wanklyn unterstützt diese Gleichung

(1) Berzelius' Jahresber. XXI, 425. — (2) Jahresber. f. 1863, 324; f. 1865, 302. — (3) Jahresber. f. 1865, 305. — (4) Jahresber. f. 1864, 461. — (5) Chem. News XVIII, 121, 281; Rep. Br. Ass. f. 1868, 46; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 43; Zeitschr. Chem. 1868, 673.

Essigäther. chung durch folgenden Versuch : 2,4 Grm. Natrium wurden in überschüssigem Essigäther (und Aether) gelöst, hierauf Wasser zugesetzt, worauf 1,80 Grm. Natrium als ätzendes und essigs. Natron erhalten wurden, 0,6 Grm. Natrium also in die Verbindung  $C_6H_5NaO_3$  übergeführt waren. Dies ist aber gerade  $\frac{1}{4}$  der ganzen Natriummenge.

Wanklyn bezeichnet die Verbindung  $C_6H_5NaO_3$ , welche Geuther *äthylodiacets. Natron*, Frankland und Duppa *Naträcetonkohlen säureäthyl* nennen, als *Natrium-triacetyl*, indem Er hervorhebt, daß man sie als eine Verbindung von 1 Atom trivalenten Natriums mit 3 At. Acetyl ( $C_2H_3O$ ) betrachten könne. Man könnte derselben Verbindung auch die Constitutionsformel :



geben, doch lassen sich gegen alle diese Formeln Bedenken erheben.

Auch E. Lippmann (1) hat sich mit demselben Körper beschäftigt. Nachdem Er zuerst in derselben Weise, wie Frankland und Duppa, die Einwirkung des Natriums auf Essigäther möglichst erschöpft hatte, behandelte Er den Rückstand mit Acetylchlorid, zog mit Aether aus und destillirte den Auszug. Er erhielt so bei 180 bis 185° die von Geuther als *Äthylodiacetsäure* bezeichnete Substanz, welche Er mit Frankland als *Acetonkohlen säureäther* bezeichnet.

Es gelang Lippmann nicht, Salze dieser s. g. Säure darzustellen. Natrium entwickelt daraus stürmisch Wasserstoffgas, unter Bildung der bekannten Natriumverbindung. Lippmann giebt folgende Constitutionsformel dieses

Körpers  $C \begin{array}{l} \{ CH_3 \\ \Theta \\ \{ CH_2(CO . C_2H_5O) \end{array}$  und bemerkt, „daß darin die

(1) Wien. Acad. Ber. LVIII, 308; Zeitschr. Chem, 1869, 28; Chem. Centr. 1869, 373.

beiden Atomigkeiten des Sauerstoffs nicht gesättigt erscheinen“ (?). Beim Eintröpfeln von Brom in die ätherische Lösung des Körpers verschwand dieses ohne Bildung von Bromwasserstoff und beim Verdunsten blieb eine ölige hellgelbe Flüssigkeit von angreifendem Geruch, die bei 100° nicht, wohl aber in höherer Temperatur sich zersetzte. Eine Analyse stimmte nahe mit der Formel  $C_6H_{10}Br_2O_3$  überein. Essigäther.

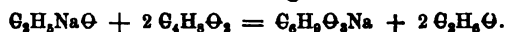
Das durch Behandlung mit Natrium erhaltene äthyl-diacets. Natron wurde in Essigäther gelöst, mit einer Lösung von Sublimat in Essigäther vermischt, wobei ein voluminöser Niederschlag sich abschied. Nach dem Entfernen des beigemengten Chlornatriums mit Wasser blieb eine in Weingeist, Aether, sowie in Wasser unlösliche weißse amorphe Substanz zurück, deren Analyse zu der Formel  $C_6H_8HgO_3$  führte, nach welcher 1 At. Natrium und 1 At. Wasserstoff der Natriumverbindung durch 1 At. Quecksilber ersetzt worden wäre. Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff soll daraus unter Abscheidung von Schwefelquecksilber wieder die s. g. Aethyldiacetsäure erhalten worden sein. Vertheilt man die Quecksilberverbindung in Aether und fügt langsam Brom zu, so löst sie sich, während die Farbe des Broms verschwindet. Beim Verdunsten hinterbleibt eine schwere gelblich gefärbte, heftig riechende Flüssigkeit, welche über 100° sich zersetzt. Ihre Analyse ergab den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt annähernd der Formel  $C_6H_8Br_2HgO_3$  entsprechend.

A. Geuther (1) untersuchte das Verhalten des Aethernatron  
und Aether-  
arten. Aethernatrons zu den Aethern einiger organischen Säuren. — Zu einer frisch bereiteten Lösung von Aethernatron wurde reiner, über Natrium rectificirter Essigäther zugesetzt: es entstand eine geringe Menge eines Niederschlags

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. IV, 241; Zeitschr. Chem. 1868, 652; Chem. Centr. 1868, 630.

Aethernatron  
und Aether-  
arten.

von essigs. Natron, bedingt durch etwas Feuchtigkeit; eine Verbindung von Essigäther mit Aethernatron [Beilstein (1)] entsteht unter diesen Verhältnissen nicht. Der Essigäther liefs sich unverändert abdestilliren, das Aethernatron hinterblieb krystallinisch. — Als Aethernatron mit Essigäther vier Stunden lang auf 130° erhitzt und die Lösung von dem auch hier auftretenden essigs. Natron abfiltrirt wurde, schieden sich im Filtrate, nach dem Abdestilliren des Alkohols und Essigäthers, beim Erkalten Krystallnadeln von äthyldiacets. Natron aus. Die Aethyldiacetsäure (2) wurde durch ihren Siedepunkt (170 bis 190°), durch die Reaction mit Eisenchlorid und die Analyse der Säure und des Kupfersalzes nachgewiesen. Der Verlauf der Reaction ist ausdrückbar durch die Gleichung :



Alkohol vermindert die Ausbeute an Aethyldiacetsäure, wie durch Versuche nachgewiesen wurde; durch Erhitzen im Oelbad von Alkohol befreites Aethernatron lieferte daher beim Erhitzen mit Essigäther auf 128° das Salz in viel gröfserer Menge ( $\frac{1}{3}$  der berechneten Menge), als das weingeisthaltige Aethernatron. Aufser der Aethyldiacetsäure wurde eine kleine Menge höher siedender, beim Erkalten krystallisirender Säure erhalten, die auch bei den früheren Versuchen beobachtet war, Dehydracetsäure. Aus Alkohol krystallisirt zeigte die leicht sublimirende Säure den Schmelzpunkt 109°. Die Anwesenheit von Aethylessigsäure, Diäthylessigsäure oder Diäthyldiacetsäure konnte nicht beobachtet werden.

Bei der Einwirkung von Aethernatron auf Ameisenäther scheidet sich etwas ameisens. Natron ab, und der Aether wird vollständig in Kohlenoxyd und Alkohol zerlegt, wie dies auch Löwig und Weidmann (3) und

(1) Jahresber. f. 1859, 444. — (2) Jahresber. f. 1865, 302. —

(3) Pogg. Ann. L, 111.

später Greiner (1) für die Einwirkung von Natrium auf Ameisenäther zeigten. — Ebenso zerfällt Oxaläther (1 M.Gt.) unter dem Einfluß des Aethernatrons (1 M.Gt.) in Kohlenoxyd und Kohlensäureäther. Da jedoch letzterer durch Aethernatron selbst zersetzt wird, wurden bei einem zweiten Versuche 1 M.Gt. Aethernatron auf 2 M.Gt. Oxaläther angewendet. Der Versuch, in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen, lieferte neben einer viel größeren, nahezu der doppelten Ausbeute an Kohlensäureäther noch Ameisensäureäther und eine farblose, in Aether lösliche krystallinische Säure in ganz geringer Menge, ferner zwei braune flockige in Aether unlösliche Säuren. Die Zusammensetzung der in Wasser löslichen Säure drückt Geuther durch die Formel  $C_{12}H_{14}O_6$  aus; der in Wasser unlöslichen Säure giebt Er die Formel  $C_7H_6O_8$ , sie hat die Eigenschaften von Löwig's (2) „Nigrinsäure“. Außerdem entsteht ätherkohlens. Natron. Die Zersetzung des Oxaläthers durch Natrium erfolgt also, wie die des Ameisensäureäthers, unter vorheriger Bildung von Aethernatron. — Aethernatron mit Kohlensäureäther auf  $120^\circ$  erhitzt liefert ätherkohlens. Natron und Aether. — Aethernatron wirkt auf reinen Benzoëäther bei  $120^\circ$  nicht ein; wird dagegen auf  $160^\circ$  erhitzt, so entsteht neben einer farblosen Flüssigkeit ( $C_7H_{10}O$ ) und einer festen terpentinähnlichen gelben Masse ( $C_{14}H_{16}O$ ), die weder Säuren, noch Aetherverbindungen sind, wesentlich benzoës. Natron und Aether. — Die von Geuther gegebenen Formeln dieser Körper drücken annähernd die gefundene Zusammensetzung aus. Die Einwirkung des Aethernatrons ist also hier stets die des Natriums, indem letzteres bei der Einwirkung stets zuerst in das erstere übergeht.

Auch J. A. Wanklyn (3) hat gefunden, daß Aether-

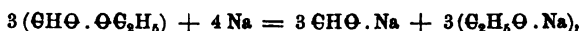
(1) Jahresber. f. 1866, 300. — (2) Pogg. Ann. L, 120. — (3) Chem. News XVIII, 143.



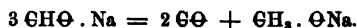
Aethernatron  
und Aether-  
arten.

natron beim Erhitzen mit Ameisensäure-Aethyläther reichliche Entwicklung von Kohlenoxydgas hervorbringt und zugleich Weingeist frei wird. Es bestätigt ferner die Angabe von Löwig und Weidmann, daß beim Zusammenkommen von Natrium mit Ameisensäure-Aethyläther nur Kohlenoxydgas und kein Wasserstoffgas entwickelt werde (wie Greiner (1) gefunden haben will). Wanklyn fand, daß 1 Aeq. Natrium über 3 GG gasförmig entwickelt. Da hierbei Weingeist entsteht, so ist es zunächst nicht einzusehen, warum dieser nicht durch das Natrium unter Wasserstoffentwicklung in Aethernatron übergeführt werden sollte.

Wanklyn vermuthet, daß zunächst Natriumtriformyl und Aethernatron entstehe :



daß aber hierauf das Natriumtriformyl in Kohlenoxyd und Methyloxydnatron zerfalle :



Bis jetzt ist das Auftreten von Methylalkohol noch nicht nachgewiesen.

Wanklyn führt fernerhin an, daß nach Versuchen von Dittmar Oxalsäureäther durch Aethernatron unter Entwicklung von Kohlenoxydgas in Kohlensäureäther übergeführt werde.

A. Geuther (2) vermuthet, daß die von Frankland und Duppa (3) synthetisch dargestellte *Aethylessigsäure* durch eine secundäre Einwirkung von Aethyldiacet säureäther auf Aethernatron und Essigäther gebildet werde, und daß mithin die Existenz eines Natriumessigäthers durchaus überflüssig und unzulässig sei. In der That gelang es ihm, aus einer Mischung von Aethyldiacetäther

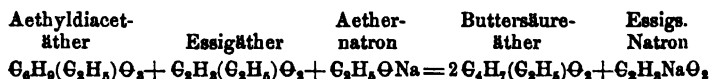
(1) Jahresber. f. 1866, 300. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. IV, 570; zum Theil Zeitschr. Chem. 1868, 58. — (3) Jahresber. f. 1865, 305.

(1 Mol.), Essigäther (2 Mol.) und reinem alkoholfreiem Aethernatron (2 Mol.) durch Erhitzen auf  $120^{\circ}$  in zugschmolzenen Röhren Aethylelessigsäureäther (Buttersäureäther) zu erhalten. Der durch reichlich ausgeschiedenes essigs. Natron breiig gewordene alkalisch reagirende Röhreninhalt wurde mit Aether herausgespült und mit einer dem Natrium entsprechenden Menge verdünnter Essigsäure zerlegt. Die abgeschiedene ätherische Schicht hinterliefs, nach dem Abdestilliren von Aether und Essigäther im Wasserbad, eine gelbe Flüssigkeit, die fast gänzlich unter  $195^{\circ}$  überging und einen dunkeln harzartigen Rückstand hinterliefs, also wohl keinen Diäthyldiacetsäureäther enthielt, dessen Siedepunkt zwischen  $210$  und  $212^{\circ}$  liegt. Die zwischen  $119$  und  $150^{\circ}$  siedenden Antheile lieferten bei  $100^{\circ}$  mit Barytwasser zerlegt, wobei nur eine kleine Menge eines bei ungefähr  $150^{\circ}$  siedenden Oeles (wohl Diäthylelessigsäureäther) unzersetzt blieb, mehr oder weniger reinen, in breiten Nadeln krystallisirenden äthylelessigs. Baryt. Am reinsten gab ihn der bei  $119$  bis  $122^{\circ}$  übergehende Antheil; derselbe war also zum grössten Theil Aethylelessigsäureäther, und geht also *der Aethyldiacetsäureäther durch Aethernatron unter Mitwirkung von Essigäther wirklich in Aethylelessigsäureäther über.* Der zuers: bei  $150$  bis  $195^{\circ}$  siedende Antheil ging bei der Rectification fast vollständig zwischen  $175$  und  $180^{\circ}$  über, indem ein geringer, beim Erkalten krystallisirender Rückstand von Dehydracetsäure blieb. Das zwischen  $175$  und  $180^{\circ}$  Uebergehende war nur Aethyldiacetsäure, ohne den Aether derselben. — Bei Anwendung von gleichen Mischungsgewichten wurde fast noch einmal so viel des zwischen  $119$  und  $123^{\circ}$  übergehenden Productes erhalten, und war der zwischen  $119,5$  und  $121^{\circ}$  siedende Theil fast reiner Aethylelessigäther. Aus der zwischen  $130$  und  $160^{\circ}$  destillirenden Menge lieferte der zwischen  $150$  und  $160^{\circ}$  übergehende Theil mit Barythydrat bei  $150^{\circ}$  zersetzt kohlens. Baryt und ein amorphes durchsichtiges, sehr leicht in Wasser lösliches Barytsalz, äthylelessigs. Baryt, mit etwas essigs. Baryt ge-

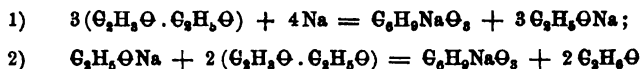
Aethernatron  
und Aether-  
arten.

menget, aber wohl frei von diäthylessigs. Baryt. Diäthyl-essigsäureäther hatte sich also hier nicht gebildet; eben so wenig Diäthyl-essigsäureäther; denn die über  $180^{\circ}$  siedende Flüssigkeit verringerte sich bei der Rectification immer mehr, indem sie in niedriger siedende Aethyl-essigsäure und krystallisirende Dehydracetsäure zerlegt wurde. Als der letzte Rest mit Barythydrat bei  $100^{\circ}$  zerlegt wurde, entstand viel gewöhnliches Aceton, aber nur eine Spur durch gesättigte Chlorcalciumlösung Abscheidbares, das dem Geruch nach Aethylaceton zu sein schien.

Geuther entwickelt mehrere Formelgleichungen, welche die bei der Einwirkung von Aethyl-essigsäureäther, Essigäther und Aethernatron stattfindenden Umsetzungen darstellen sollen; wir führen nur folgende Gleichung an, welche das Auftreten von Buttersäureäther erklärt:



Es ist wohl nicht zu bezweifeln, daß unter den von Frankland und Duppa eingehaltenen Verhältnissen Aethyl-essigsäureäther, Essigäther und Aethernatron auf einander einwirken konnten. Inzwischen muß auch schon die Reaction zwischen Essigäther, Jodäthyl und Aethernatron zur Bildung von Buttersäureäther genügen, da, wie Geuther fand (S. 512), Essigäther und Aethernatron Aethyl-essigsäureäther liefern. Man kann daher von der jedenfalls sehr verwickelten Einwirkung des Natriums auf Essigäther folgende einzelne Momente hervorheben:



und somit im Ganzen:



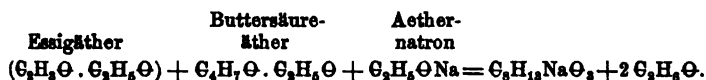
Das Natrium kann nun weiter auf den entstandenen Wein-geist einwirken und Aethernatron bilden, wodurch sich die von Wanklyn beobachtete, unter den von ihm eingehal-

tenen Verhältnissen nur geringfügige Wasserstoffentwicklung erklärt. Aethernatron  
und Aether-  
arten.

Die Entstehung des Buttersäureäthers könnte, wie erwähnt, durch Einwirkung von Essigäther und Aethernatron nach folgender einfachen Gleichung erfolgen :



Die von Frankland und Duppa gefundene Diäthyl-essigsäure (Isocaprönsäure) würde dann einer weiteren analogen Einwirkung des Aethernatrons auf Buttersäureäther ihre Entstehung verdanken. Buttersäureäther nebst Essigsäureäther auf Aethernatron einwirkend, kann entsprechend wie Gleichung 2) eine Entstehung von s. g. Diäthylacetonkohlsäure veranlassen :



J. Y. Buchanan (1) destillirt zur Darstellung der Chlorpropionsäure 1 Mol. milchs. Kalk mit 2 Mol. Phosphorchlorid, und versetzt das über 111° übergegangene Gemenge von Lactylchlorid und Phosphoroxychlorid unter sorgfältiger Abkühlung mit ein Viertel seines Gewichts an Wasser. Nach 2 bis 3 Stunden ist das Gemisch homogen und bei der Destillation trennt sich, wenn alle Salzsäure entwichen ist, die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die obere zwischen 180 und 186° übergeht und reine Chlorpropionsäure ist, während die untere Schicht aus zäher Phosphorsäure besteht. Nur auf diesem Wege erhält man direct reine Chlorpropionsäure. Die Chlorpropionsäure ist eine farblose wasserhelle Flüssigkeit, von schwachem Geruch, greift die Haut an und hinterläßt auf Papier einen Chlorpropionsäure.

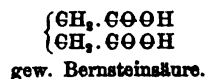
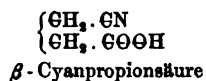
(1) Compt. rend. LXVI, 1157; Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 169; Zeitschr. Chem. 1868, 522.

Chlorpropionsäure.

Fettfleck. Sie mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether, siedet bei  $186^{\circ}$ , hat bei  $0^{\circ}$  das specif. Gew. 1,28 und dehnt sich beim Erwärmen stark aus. Die Säure bleibt selbst in einer Kältemischung aus Eis und Salzsäure flüssig und geht mit den Wasserdämpfen unzersetzt über. Mit einer kleinen Menge Basis erhitzt, bildet sich Chlormetall und milchs. Salz. Buchanan erklärt sie für die  $\alpha$ -Chlorpropionsäure von Wichelhaus (1). Auffallend erscheint es, daß sie denselben Siedepunkt wie die Chloressigsäure besitzen soll.

Jodpropionsäure.

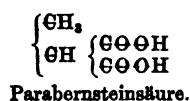
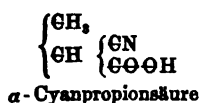
Nach V. v. Richter (2) setzt sich die Isojodpropionsäure ( $\beta$ -Jodpropionsäure) mit Cyansilber nicht in die entsprechende Cyanpropionsäure um, dagegen leicht mit Cyankalium. 1 Aeq. Isojodpropionsäure wurde mit 2 Aeq. Cyankalium in wässriger Lösung gekocht; beim Erkalten schied sich Jodkalium aus, die abfiltrirte Flüssigkeit, das iso- oder  $\beta$ -cyanpropions. Kali enthaltend, krystallisirte über Schwefelsäure nicht. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit Kalilauge gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte, mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne verdampft und mit Alkohol die Bernsteinsäure ausgezogen. Es wurde die gewöhnliche Bernsteinsäure erhalten :



Weder durch Kochen der Isojodpropionsäure mit Silberoxyd noch mit Kalilauge konnte eine der beiden Milchsäuren erhalten (3) werden, eben so wenig aus der durch Erhitzen der  $\beta$ -Jodpropionsäure in wässriger Lösung mit der äquivalenten Menge Brom dargestellten  $\beta$ -Brompropionsäure. Die  $\beta$ -Brompropionsäure ist krystallinisch, schmilzt bei  $61,5^{\circ}$ , löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aether und

(1) Jahresber. f. 1867, 400. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 449. — (3) Jahresber f. 1864, 370.

Schwefelkohlenstoff. Die  $\beta$ -Chlorpropionsäure wurde durch <sup>Jodpropion-  
säure.</sup> Kochen der jodirten Säure mit Chlorwasser erhalten, nach dem Abfiltriren des Jods und Entfärben mit Quecksilber mit Aether ausgeschüttelt und stellte bei 58° schmelzende Krystalle dar. Durch längeres Kochen mit Chlorwasser zersetzt sich die Säure und Aether extrahirt dann nur eine flüssige Säure. — Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Chlorpropionsäure-äther (10 Grm.) mit Cyankalium (10 Grm.) wurde das  $\alpha$ -cyanpropions. Kali erhalten, das über Schwefelsäure nicht krystallisirte. Die Lösung wurde mit Kalilauge gekocht, wobei längeres Kochen und überschüssiges Kali zu vermeiden ist, da sich sonst Milchsäure bildet. Die alkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt; durch Verdunsten wurde die *Parabernsteinsäure*, mit etwas Milchsäure, in länglichen Prismen erhalten. 10 Grm.  $\alpha$ -Chlorpropionsäure liefern  $\frac{1}{2}$  Grm. Säure :

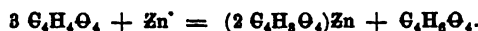


Der *parabernsteins. Kalk* ist, über Schwefelsäure getrocknet,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$  und bildet kleine Krystallnadeln. Das lufttrockene Salz enthält 2 Mol. Wasser. Es zersetzt sich, wie das amorphe *Barytsalz*,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ , langsam beim Erhitzen auf 200°. Das in krystallinischen Körnern erhaltene *Zinksalz*  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$  bräunt sich schon bei 115°. Das *Kalialsalz* bildet nadelförmige Krystalle. Die Lösung des neutralen Alkalisalzes der Parabernsteinsäure wird weder von Chlorbaryum, noch Chlorcalcium, noch Eisenchlorid gefällt. Essigs. Blei giebt selbst in sehr verdünnten Lösungen der freien Säure einen käsigen, beim Erhitzen löslichen Niederschlag, ebenso verhält sich salpeters. Silber. Von der Maleinsäure, der die Parabernsteinsäure sehr ähnlich ist, unterscheidet sie sich durch ihr Verhalten gegen Chlorbaryum. — Setzt man zu einer wäs-

Jodpropion-  
säure.

serigen kalten Lösung von Maleinsäure metallisches Zink, so löst dies sich allmähig ohne Wasserstoffentwicklung und man erhält triklineödrische Krystalle des sauren *maleins.*

*Zinks*,  $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4 \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4 \end{matrix} \left\{ \text{Zn} + 2 \text{H}_2\text{O} \right.$ , die bei  $100^\circ$  ihr Krystallwasser verlieren, gegen  $108^\circ$  schmelzen und sich alsdann zersetzen. Dieselben Krystalle erhält man durch Kochen von Maleinsäure mit kohlen. Zink und Hinzufügen einer gleichen Menge Maleinsäure zum Filtrat. In der Lösung des Zinksalzes wurde die *gewöhnliche Bernsteinsäure* nachgewiesen :



Lässt man Zink länger auf die Lösung des freien Zinksalzes wirken, namentlich beim Erwärmen, so scheidet sich gewöhnliches bernsteins. Zink aus. Trotzdem glaubt der

Verfasser der Maleinsäure die Formel  $\begin{matrix} \text{GH}_2 \\ \parallel \\ \text{C} \begin{cases} \text{GOOH} \\ \text{GOOH} \end{cases} \end{matrix}$  geben

zu müssen, wonach sie durch Addition von Wasserstoff Parabernsteinsäure liefern müßte. — Auch die Fumarsäure liefert bei analoger Behandlung fumars. Zink,  $(2 \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)\text{Zn}$ , in vierseitigen Prismen, die beim Kochen zu dem pulverförmigen Salz zerfallen. In der Lösung läßt sich gewöhnliche Bernsteinsäure nachweisen.

H. Wichelhaus und Eller (1) theilen mit, daß  $\beta$ -Jodpropionsäure beim Behandeln mit Ammoniak sowie mit Cyankalium das Jod leicht austauscht, die entstehenden Producte jedoch schwer zu gewinnen sind. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Jodpropionsäure entsteht *nur* Jodpropionsäureäther.

Buttersäure  
und Valerian-  
säure.

O. Vieiel (2) findet, im Widerspruch mit einer früheren Angabe (3); daß nach partieller Sättigung einer

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 25; Zeitschr. Chem. 1868, 219; Chem. Centr. 1869, 318. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 163. — (3) Jahresber. f. 1849, 333.

Mischung von Buttersäure und Valeriansäure mit Kali oder Natron, bei der Destillation letztere Säure übergeht und erstere Säure von dem Alkali zurückgehalten wird.

C. Stalman (1) kann zwischen den Salzen der künstlichen und natürlichen Valeriansäure, insbesondere zwischen den Chininsalzen, mit einer einzigen Ausnahme keine Unterschiede finden. Er verwendete natürliche Säure von 175° C. Siedepunkt und künstliche aus Amylalkohol mit einem Siedepunkt von 174°,6 C. Deren Baryt-, Strontian-, Zink- und Chininsalze (letzteres hat die Formel  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_5H_{10}O_2$ , nicht  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ,  $C_5H_{10}O_2$  wie Lucian Bonaparte (2) angiebt) stimmen völlig überein, nur krytallisirt das Barytsalz der künstlichen Säure nicht, während das der natürlichen Säure in großen Blättern  $C_5H_9O_4Ba + H_2O$  leicht zu erhalten ist; die Säuren sind also nicht identisch.

Valerian-  
säure.

Da Stalman nicht untersuchte, ob der von ihm zur Darstellung der Valeriansäure benutzte Alkohol optisch wirksam war, eben so wenig die Säure selbst auf ihr Rotationsvermögen prüfte, so liegt die Vermuthung nahe, daß Er mit einem Gemenge von optisch wirksamen und optisch unwirksamen Substanzen operirte, wodurch Seine Angaben werthlos werden.

A. Pedler (3) bestätigte auf experimentellem Weg die Vermuthung von Frankland und Duppa (4), daß optisch-activer Amylalkohol bei der Oxydation optisch-active Valeriansäure, inactiver Amylalkohol inactive Valeriansäure geben werde. Die beiden Amylalkohole wurden nach Pasteur's (5) Verfahren getrennt und mit doppelt-chroms. Kali und Schwefelsäure oxydirt, die Säuren mit

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 129; Zeitschr. Chem. 1868, 558; Bull. soc. chim. [2], X 406. — (2) J. pr. Chem. XXX, 305. — (3) Chem. Soc. J. [2] VI, 74; Zeitschr. Chem. 1868, 281; Chem. Centr. 1868, 374; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 243; J. pr. Chem. CIV, 382. — (4) Jahresber. f. 1867, 396. — (5) Jahresber. f. 1855, 614.



Valeriansäure.

kohlens. Natron neutralisirt, eingedampft und mit Schwefelsäure zersetzt. Die aus dem inactiven Alkohol erhaltene Säure siedet bei 175° C., hat den Geruch und Geschmack der gewöhnlichen Valeriansäure und ist ohne Wirkung auf polarisirtes Licht; sie ist wahrscheinlich identisch mit Frankland und Duppa's Isopropylessigsäure. Die Säure aus links drehendem Amylalkohol siedet bei etwa 170° und hat Geruch und Geschmack der inactiven Säure, doch dreht sie in einer 50 Cm. dicken Schicht die Polarisationsebene um 43° nach Rechts. Die optisch-active Säure ist viel weniger beständig und giebt bei der Oxydation leicht Kohlensäure und Essigsäure.

Capronsäure.

J. C. Sticht (1) zeigt, daß bei der Buttersäuregährung auch *Capronsäure* sich bildet. — Zur Darstellung derselben unterbrach Er die Destillation von roher Buttersäure (aus Johannisbrod durch Gährung erhalten), sowie keine reine Buttersäure mehr übergang. Der Rückstand wurde mit etwas Wasser und freiem Dampf destillirt: das Destillat bestand aus einer oberen öligen und einer unteren wässerigen Schicht, welche letztere verdünnte Buttersäure war. Die ölige Schicht wurde mit Wasser von Buttersäure befreit, mit Kochsalz entwässert und rectificirt. Bei 187° begann die Flüssigkeit zu kochen; es ging etwas Wasser und ölige Säure über, dann stieg der Siedepunkt bis 198° und blieb constant, wobei bloß Capronsäure übergang, bis ganz am Schlusse Verkohlungen eintraten. Es wurden so aus 1000 Pfd. Johannisbrod 5 Pfd. ölige farblose Säure erhalten. Die Capronsäure riecht schweißartig, etwas nach Essigsäure, der Geruch haftet lang an den Fingern; auf der Zunge macht sie einen weißen Fleck. Das spec. Gew. bei 27° ist 0,925. Sie löst sich leicht in concentrirter Buttersäure und Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 70; Zeitschr. Chem. 1868, 220.

abgeschieden. Das aus der Säure dargestellte Barytsalz <sup>Capronsäure.</sup> zeigte die Zusammensetzung des caprons. Baryts. Da die Capronsäure hiernach durch Gährung sich zu bilden schien und Er sie früher auch schon in Fuselöl (aus Mais) gefunden hatte, so ließ Er Kartoffelstärke, zu Kleister gekocht, mit Kreide und magerem Fleisch 14 Tage lang bei 38° stehen, wobei eine besonders Anfangs lebhafte Gährung stattfand; nach dieser Zeit wurde die Kalkverbindung mit kohlens. Natron zersetzt und aus dem Natronsalze die Aethylverbindung dargestellt. Diese wurde über ziemlich concentrirte Kalilauge rectificirt, wobei nur sehr wenig Butteräther, aber aller Essigäther und etwa anwesender Capronsäureäther zersetzt werden sollte. Aus der rückständigen Lauge wurde durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Waschen mit Wasser, worin sie nicht erheblich löslich ist, die Capronsäure gewonnen. Es wurden so aus 200 Pfd. Stärke 12 Unzen Capronsäure erhalten. — Die Capronsäure, wie die Buttersäure, sind nicht schon im Johannisbrod enthalten, sondern bilden sich erst durch die Gährung.

J. A. Wanklyn und R. Schenk (1) stellten die Capronsäure synthetisch aus Natriumamyl und Kohlensäure dar, gemäß der Gleichung :



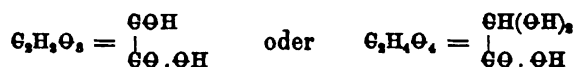
Nach Frankland und Duppa's Verfahren wurde Quecksilberamyl (2) und hieraus Zinkamyl (3) dargestellt und dieß mit Natrium in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbad erhitzt, wobei sich unter Zinkabscheidung Natriumamyl bildete. — Beim Zuleiten der Kohlensäure fand Wärmeentwicklung statt. Nach Beendigung der Einwirkung wurde Wasser zugesetzt und die resultirende

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 31; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 120; Zeitschr. Chem. 1868, 281; Chem. Centr. 1868, 287; J. pr. Chem. CIV, 320; N. Arch. pharm. nat. XXI, 261. — (2) Jahresber. f. 1863, 471. — (3) Jahresber. f. 1863, 473.

Lösung des Natriumsalzes im Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand gab bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure eine ölige, nach Capronsäure riechende Flüssigkeit. Durch Auflösen in Barytwasser wurde hieraus caprons. Baryt erhalten, woraus auch das Silbersalz dargestellt wurde.

Glyoxyl-  
säure.

In Betreff der Constitution und Zusammensetzung der *Glyoxylsäure* (Glyoxalsäure) sind zwei Ansichten aufgestellt worden. Ihre Formel wird entweder :

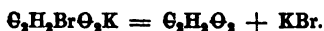


geschrieben. Nach letzterer Formel wären an demselben Kohlenstoffatom 2 Atom Hydroxyl gebunden, wofür bis jetzt kein weiteres Beispiel vorliegt.

W. H. Perkin und B. F. Duppa (1) stellten zur Entscheidung dieser Frage einige Versuche an. Die Darstellung der Glyoxylsäure geschah aus Dibromessigsäure nach folgendem Verfahren (2). Um reine Dibromessigsäure zu erhalten, wird rohe, mit Monobromessigsäure und Bromwasserstoff verunreinigte Dibromessigsäure in einer Retorte auf 140 bis 150° erhitzt und langsam Alkohol zugesetzt; es bildet sich sofort Dibromessigäther, der mit etwas Monobromessigäther, Wasser und Alkohol übergeht. Hierzu wird unter Vermeidung jedes Ueberschusses Ammoniak in kleinen Portionen gegeben und stets geschüttelt. Bei mehrstündigem Stehen scheiden sich Krystalle von Dibromacetamid ab, die von der Mutterlauge getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser gereinigt werden. Zur Ueberführung des Amids in das Silbersalz wird es mit viel Wasser versetzt und nach und nach unter Schütteln Kalilauge zugefügt,

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 197; J. pr. Chem. CIV, 406; Chem. Centr. 1868, 472; Zeitschr. Chem. 1868, 424; Bull. soc. chim. [2] X, 254. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 375.

wobei das Amid im Ueberschuß bleiben und gut gekühlt werden muß, da sich sonst Bromkalium bildet. Die stark ammoniakalische Lösung des Kalisalzes wird vom überschüssigen Amid abfiltrirt, mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt und schwach angesäuert, mit Silbernitrat völlig ausgefällt und mehrere Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag, mit kaltem Wasser gewaschen, ist reines Silberdibromacetat. — Dieß Silbersalz wird mit viel Wasser auf 100° erhitzt, so lange noch Bromsilber abgeschieden wird, die abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Bromglycolsäure in Lösung. Die Säure wird in das Kalisalz übergeführt und dieß mit Silberlösung gefällt. Durch Kochen des so erhaltenen Silberbromglycolats mit Wasser erhält man neben Bromsilber Glyoxylsäure. Zur Vergleichung ihrer Salze mit denen der Debus'schen (1) Glyoxylsäure wurde Alkohol mit Salpetersäure oxydirt und daraus glyoxyls. Kalk und glyoxyls. Silber dargestellt; beide stimmten mit dem Kalk- und Silbersalz der von den Verfassern dargestellten Säure völlig überein, nur wurde das Silbersalz der Debus'schen Säure vom Licht geschwärzt, was jedoch leicht von einer kleinen Verunreinigung herrühren konnte. Eine charakteristische Reaction ist das Verhalten des Anilinsalzes. Wird eine Lösung von glyoxyls. Kalk mit einer Lösung von oxals. Anilin versetzt und vom oxals. Kalk abfiltrirt, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die jedoch beim Kochen oder bei mehrstündigem Stehen einen hellorangelben Niederschlag absetzt. Das Kalksalz lieferte Zahlen, die der Formel  $C_2H_3CaO_4$ , das Silbersalz solche, die der Formel  $C_2H_3AgO_4$  entsprachen. Beide Säuren sind also identisch. — Zur weiteren Feststellung der Formel diene noch Folgendes. Kaliummonobromacetat zerfällt beim Erhitzen in Glycolid und Bromkalium :

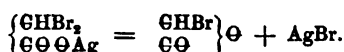


(1) Jahresber. f. 1856, 560 und f. 1859, 495.

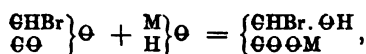
Glyoxyl-  
säure.

Glyoxyl-  
säure.

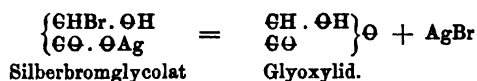
Silberdibromacetat liefert hierbei Bromsilber und Bromglycolid. Erhitzt man Silberdibromacetat mit wasserfreiem Aether in einer zugeschmolzenen Röhre, so erhält man ein gelbes Pulver, ein Gemenge von Bromsilber und Bromglycolid (der Aether enthält nichts gelöst):



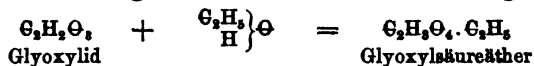
Dieses gelbe Pulver ist in Wasser völlig unlöslich, liefert aber mit Baryt- oder Kalihydrat die Bromglycolate:



oder mit einem Ueberschuß davon gekocht die Bromide, Oxalate und Glycolate. — Analog dieser Umwandlung muß Silberbromglycolat beim Erhitzen Bromsilber und ein *Anhydrid* liefern und nicht eine *Säure*. Trockenes bromglycols. Silber liefert beim Erhitzen mit wasserfreiem Aether in einer Röhre ein in Aether unlösliches neutrales gelbes Pulver, während Glyoxylsäure, wenn gebildet, in Lösung sich vorgefunden hätte. Wasser löste nichts vom gelben Pulver, aber mit Barythydrat gekocht gab es die Zersetzungsproducte der Glyoxylsäure, ein Oxalat und ein Glycolat. Das gelbe Pulver war daher ein Gemenge von Bromsilber mit dem Glyoxylsäureanhydrid (Glyoxylid):

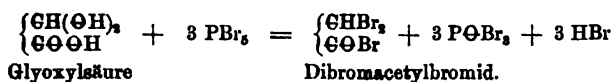


Trockenes bromglycols. Silber lieferte beim Erhitzen mit wasserfreiem Alkohol in einer Röhre im Wasserbad eine klare Lösung und ein gelbes Pulver. Die Lösung war völlig neutral; doch wurde das damit getränkte Lackmuspapier beim Befeuchten mit Wasser roth gefärbt, was von der Zersetzung des dabei nach der Gleichung:



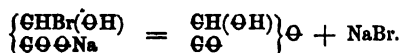
gebildeten Aethers herrührte. Beim Verdunsten der Flüssigkeit im Vacuum blieb eine dicke neutrale Flüssigkeit,

völlig löslich in Wasser, dem sie sofort saure Reaction mittheilte. Bei dem Versuch sie zu destilliren zersetzte sie sich. Daraus wurde das Kalksalz dargestellt, welches die charakteristische Reaction der Glyoxylsäure lieferte. — Trockenes Calciumglyoxylat mit Fünffach-Bromphosphor destillirt lieferte Bromwasserstoff und ein flüssiges Gemenge von Phosphoroxybromid und einer anderen Substanz. Das Gemenge wurde in kleinen Portionen mit überschüssigem Alkohol versetzt und hierauf mit viel Wasser ein schweres Oel abgeschieden. Dießes Oel, mit Wasser gewaschen, zeigte die Eigenschaften des Dibromessigäthers und lieferte mit Ammoniak eine reichliche Krystallisation von Dibromacetamid. Es war also die durch Einwirkung des Phosphorbromids entstandene, mit dem Phosphoroxybromid gemischte Flüssigkeit, Dibromacetylbromid gewesen :

Glyoxyl-  
säure.

Nach allem diesem entscheiden sich Perkin u. Duppa für die Formel der Glyoxylsäure  $\left\{ \begin{array}{c} \text{GH}(\text{OH})_2 \\ \text{COOH} \end{array} \right\}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$  ist das Anhydrid (Glyoxylid)  $\left\{ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{GH}(\text{OH}) \end{array} \right\} \text{O}$ , und das von Debus (1) analysirte Ammoniaksalz  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}\text{O}_3$  betrachten Sie als *Amidverbindung*.

Das Glyoxylid entsteht auch neben Bromnatrium, wenn man sorgfältig getrocknetes bromglycols. Natron im Luftbad auf 120 bis 130° erhitzt :



Es ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich in heißem Wasser unter Bildung von Glyoxylsäure, in wässrigem Ammoniak unter Bildung des Ammoniaksalzes.

(1) Jahresber. f. 1859, 496.

Glyoxyl-  
säure.

Die Versuche von Perkin und Duppa entscheiden die von ihnen vertretene Ansicht über die Constitution der Glyoxylsäure schon deshalb nicht, weil sie die Zusammensetzung des von Ihnen als *Glyoxylid* bezeichneten Products nicht ermittelt haben. Es könnte zunächst ebensowohl ein condensirtes Anhydrid, z. B.  $\begin{array}{c} \text{GOH} \quad \text{GOH} \\ | \quad | \\ \text{GO} - \text{O} - \text{GO} \end{array}$  gewesen sein.

Die Analogie desselben mit Glycolid ist ferner um so weniger beweisend, als für diesen Körper selbst das Moleculargewicht noch nicht festgestellt ist. Die Existenz des *Ammoniaksalzes*,  $\text{C}_2\text{H}(\text{NH}_4)\text{O}_3$ , welches durch doppelten Austausch sogleich in das Silbersalz übergeht, scheint weit entscheidender für die Formel  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$  zu sprechen, sowie auch durch die Verbindung (1) der Glyoxylsäure mit saurem schwefl. Natron ihre aldehydische Natur hervortritt.

Diglycol-  
säure.

W. Heintz (2) vertheidigt Seine Constitutionsformel der Diglycolsäure  $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_2\text{O} \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_2\text{O} \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right\} \text{O}$  gegen Kolbe's (3) Ein-

würfe. Es sei hiermit auf Seine Abhandlung verwiesen und nur erwähnt, daß die Darstellung eines Acetyldiglycolsäureäthers nicht gelang und daß Er durch Erhitzen von Monochloressigäther, Chlornatrium und Alkohol neben viel Glycolsäureäther auch Diglycolsäureäther erhielt, dessen Darstellung durch Erhitzen von Glycolsäureäther mit Monochloressigäther jedoch nicht zu bewerkstelligen war.

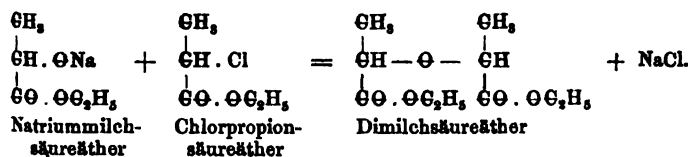
Milchsäure.

E. Erlenmeyer (4) fand, daß die Gährungsmilchsäure bei mehrstündigem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf  $130^\circ$  in Aldehyd und Ameisensäure zerfällt.

N. von der Brüggen (5) versuchte den Diäthyläther einer Dimilchsäure darzustellen. Milchsäureäther, aus

(1) Jahresber. f. 1863, 865. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 188; Zeitschr. Chem. 1869, 155. — (3) Jahresber. f. 1867, 428. — (4) Zeitschr. Chem. 1868, 343; Bull. soc. chim. [2] X, 259. — (5) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 224; Zeitschr. Chem. 1869, 251; Chem. Centr. 1869, 970.

sogenannter wasserfreier Milchsäure und Alkohol dargestellt, wurde mittelst Natrium in Natriummilchsäureäther verwandelt und dieser mit Chlorpropionsäureäther auf 110° bis 120° erhitzt. Das ölige Product, das sich bei etwa 200° größtentheils zersetzt, wurde, nach Entfernung des Chlornatriums mittelst Wasser, im evacuirten Destillationsapparat durch Erhitzen auf 110° vom Chlorpropionsäureäther befreit und zeigte nahezu die der Formel  $C_{10}H_{18}O_5$  entsprechende Zusammensetzung. Durch Alkalien zersetzt lieferte der Aether etwas Aethylmilchsäure, hauptsächlich aber Milchsäure. Mit Ammoniak lieferte er einen ölartigen Körper, dessen Zusammensetzung nahezu der Formel  $C_8H_{15}NO_4$  entsprach, woraus durch Alkalien ebenfalls Milchsäure und Aethylmilchsäure erhalten werden kann. Von der Brüggen war hierbei von der Ansicht ausgegangen, daß der Milchsäureäther durch Natrium in Natriummilchsäureäther übergehe, und daß dieser mit Chlorpropionsäureäther (aus Milchsäure dargestellt) folgende Umsetzung erleide :



Bei Berücksichtigung der Thatsache, daß der Essigäther bei der Behandlung mit Natrium sehr verschiedenartige Producte liefert, läßt sich annehmen, daß der Milchsäureäther unter denselben Einflüssen auch nicht eine so einfache Umsetzung erleiden wird, wie sie von der Brüggen erwartete.

E. Th. Chapman und M. H. Smith (1) unterwarfen Aethylcrotonsäure (nach Frankland und Duppä (2) aus Diäthoxalsäureäther dargestellt) der beschränkten Oxy-

Aethyl-  
crotonsäure.

- (1) Phil. Mag. [4] XXXVI, 290; J. pr. Chem. CVI, 248. —  
 (2) Jahresber. f. 1865, 383.

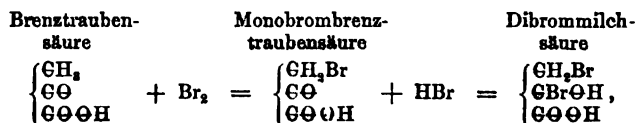


dation (1). Sie liefert hierbei Essigsäure, Kohlensäure und Wasser genau nach der Gleichung :



Brenztraubensäure.

J. Wislicenus (2) liefs 1 Mol. Brenztraubensäure mit 1 Mol. Brom in zugeschmolzenen Röhren, in Eiswasser gekühlt, aufeinander einwirken. Da das entstandene Additionsproduct der leichten Zersetzbarkeit wegen nicht untersucht werden konnte, so stellte Er auf quantitativ synthetischem Wege fest, dafs sich hierbei *Dibrommilchsäure* bildet :



so dafs also ein Substitutions- und Additionsvorgang stattfindet. Mit Natriumamalgam erhält man daraus die gewöhnliche Milchsäure. Läßt man die Dibrommilchsäure an feuchter Luft zerfließen, so bildet sich Monobrombrenztraubensäure,  $C_3H_3BrO_3$ . V. Stadnicki erhielt durch Auflösen von Dibrommilchsäure in Wasser und Verdunsten im Vacuum Krystalle, deren Analyse zur Formel einer *Dibromdimilchsäure*  $C_6H_3Br_2O_5$  führte, welche Formel jedoch nicht weiter controlirt wurde.

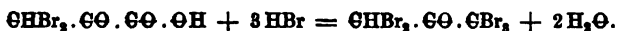
Unter der Bezeichnung *Ketonsäuren* begreift H. Wichelhaus eine Anzahl von Säuren (3), die sich dadurch auszeichnen, dafs sie  $CO \cdot OH$  mit  $CO$  direct verbunden enthalten. Wie Er mittheilt (4), ist es Ihm jetzt gelungen, diese Säuren durch eine einfache Reaction auf Aceton zurückzuführen.

Erwärmt man Brenztraubensäure mit etwas Wasser und 1 oder 2 Mol. Brom in zugeschmolzenen Röhren im

(1) Jahresber. f. 1867, 338. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 208; Jahres. Centr. 1869, 138; Zeitschr. Chem. 1869, 254. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1867, 404. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 263; Jahres. Centr. 1869, 154; Zeitschr. Chem. 1869, 254.

Wasserbad, so verschwindet die Farbe des Broms und unter Freiwerden von Bromwasserstoff entstehen *Mono-* oder *Dibrombrenztraubensäure*, von welchen namentlich die letztere untersucht wurde. Sie scheidet sich zum Theil schon beim Erkalten krystallinisch aus und wird durch Schütteln mit Aether der Lösung völlig entzogen. Sie wird in farblosen flachen rhombischen Tafeln krystallisirt erhalten, die oft beträchtliche Gröfse erreichen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_3H_2Br_2O_3 + H_2O$ . Das Krystallwasser verlieren sie leicht, schon an trockener Luft. Die trockene Säure krystallisirt in feinen langen Nadeln und schmilzt bei 89 bis 91°.

Bei der Darstellung dieser Säure bemerkt man öfters die Abscheidung von Oeltropfen, deren Menge sich beträchtlich vermehrt, wenn man länger als nothwendig erhitzt. Diese beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Tropfen bestehen aus *Pentabromaceton* (1)  $C_3HBr_5O$ . Sein Schmelzpunkt wurde zu 74° gefunden. Es entsteht durch secundäre Wirkung der Bromwasserstoffsäure auf Dibrombrenztraubensäure :



Die Dibrombrenztraubensäure geht bei vorsichtiger Behandlung mit Silberoxyd und Wasser in *Mesoxalsäure* über. Durch Schütteln mit Aether entzieht man diese Säure der wässerigen Lösung und erhält sie beim Verdunsten in dünnen farblosen Säulen. Das daraus dargestellte *Kalksalz*  $C_3CaO_5 + 3H_2O$  war in Wasser leicht löslich und verlor das Krystallwasser bei 100°. Erwärmt man mit Silberoxyd und Wasser, so wird Silber reducirt, es entweicht Kohlensäure und Oxalsäure wird gebildet.

Beim Erwärmen mit wässrigem Ammoniak geht die Dibrombrenztraubensäure in *Imidobrenztraubensäure*,  $CH. NH - GO - GO. OH$ , über. Diese krystallisirt nur un-

(1) Jahresber. f. 1864, 330.

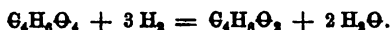
**Brenztraubensäure.** deutlich und ist von schwach saurer Natur; mit salpeters. Salzen vereinigt sie sich nach Art des Glycocolle. Mit einer Lösung von salpeters. Silber giebt sie einen weißen käsigen Niederschlag,  $C_6H(NH)O_2Ag + NO_3Ag$ .

Die *Monobrombrenztraubensäure* liefs sich nicht rein erhalten; sie bildet einen Syrup, der fortwährend partiell, unter Ausgabe von Bromwasserstoff, sich zersetzt. Bei der Behandlung mit Silberoxyd findet, selbst in der Kälte, lebhaftere Entwicklung von Kohlensäure statt und zuletzt erhält man nur essigs. Silber.

Wichelhaus giebt dem von Wislicenus aus Brenztraubensäure erhaltenen Bromadditionsproduct (vgl. S. 530) die Structurformel  $C_6H_3 - CBr \cdot OBr - CO \cdot OH$  und folgert, dafs die durch Austreten von  $HBr$  hieraus entstehende Säure nur isomer mit der Monobrombrenztraubensäure ist.

Wichelhaus erwähnt ferner, dafs Er bei der Destillation von brenztraubens. Salzen (für sich oder mit essigs. Salzen gemengt), statt des erwarteten *Diacetyls* nur Brenzweinsäure erhalten habe.

**Dicarbonsäuren.** Berthelot (1) bewerkstelligt die Umwandlung zweibasischer Säuren in einbasische mittelst Jodwasserstoff. Wird z. B. die Bernsteinsäure mit einer zur Umwandlung in Butylenhydrat ungenügenden Menge Jodwasserstoff auf  $280^\circ$  erhitzt, so bildet sich massenhaft reine Buttersäure :

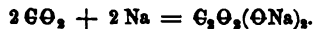


**Oxalsäure.** Die Verwandlung der Kohlensäure in Oxalsäure konnte bis jetzt nur auf einem Umweg bewerkstelligt werden, indem man z. B. die Kohlensäure durch Kalium und Wasser in ameisens. Kali und dieses durch Schmelzen mit Kalihydrat in oxals. Kali überführte. Wie Drechsel (2)

(1) Bull. soc. chim. [2] IX, 455; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 376; Zeitschr. Chem. 1868, 566. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVI,

zeigte, ist diese Umwandlung auch direct ausführbar, indem man durch einen Kolben, worin reines Natrium nebst frisch ausgeglühtem Quarzsand sich befindet, einen raschen Strom trockener Kohlensäure leitet, während man im Sandbad bis zur Temperatur des siedenden Quecksilbers erhitzt. Nach einigen Stunden ist alles in eine dunkle pulverige Masse verwandelt, die nach dem Erkalten der Luft dargeboten, und nachdem das überschüssige Natrium sich oxydirt hat, mit Wasser ausgezogen wird. Man fällt hierauf die Oxalsäure mit Chlorcalcium und Essigsäure aus. Aus 60 Grm. Natrium erhielt Drechsel hierbei 6 Grm. oxals. Kalk. Oxalsäure.

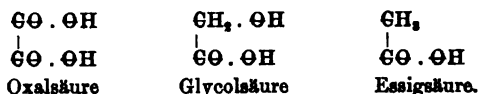
Man kann auch 2procentiges Kaliumamalgam in einem Kohlensäurestrom zum Sieden erhitzen, und erhält hierbei reichlich oxals. Kali. Der chemische Vorgang in seiner einfachsten Form ist ausdrückbar durch die Gleichung:



A. Claus (1) fand die Angabe von A. H. Church (2), daß bei der Reduction der Oxalsäure mit Zink und verdünnter Schwefelsäure neben Glycolsäure eine der Essigsäure isomere, erst über 100° schmelzbare Säure entstehe, nicht bestätigt. Nachdem 1/2 Pfd. Oxalsäure, 4 Pfd. Zink und Wasser unter häufigem Zusatz verdünnter Schwefelsäure 14 Tage lang erhitzt worden waren, schied die mit überschüssigem Kalk versetzte Lösung beim Verdunsten erst Gyps, dann glycols. Kalk ab, und die Mutterlauge lieferte essigs. Kalk, der in Bezug auf Krystallform, Krystallwasser und seine chemischen Reactionen durchaus mit dem gewöhnlichen essigs. Kalk übereinstimmte. Claus fand weiter, daß die Essigsäure aus Glycolsäure durch Behandlung mit Zink

140; Zeitschr. Chem. 1868, 120; J. pr. Chem. CIV, 312; Chém. Centr. 1869, 336; Bull. soc. chim. [2] X, 121; Chem. Soc. J. [2] VI, 121; N. Arch. ph. nat. XXXI, 260; N. Rep. Pharm. XVII, 372. — (1) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 253; J. pr. Chem. CIV, 500; Bull. soc. chim. [2] X, 265; Chem. Centr. 1869, 318. — (2) Jahresber. f. 1868, 369.

Oxalsäure. und Schwefelsäure erhalten wird. Es erfolgt also die weitere Reduction an demselben Kohlenstoffatom, wie die erste :



Bernsteinsäure.

Nach H. Byk (1) bildet die Isobernsteinsäure (Parabernsteinsäure) beim Erhitzen auf 150° kein Anhydrid, sondern spaltet sich vollständig in Kohlensäure und Propionsäure. Durch Brom wird sie, leichter als die gewöhnliche Bernsteinsäure, in die einfach gebromte Säure verwandelt, die beim Behandeln mit Ammoniak Asparaginsäure zu liefern scheint.

Anknüpfend an Seine frühere Abhandlung (2) sieht H. Wichelhaus (3) den Grund der Thatsache, daß aus Aethylidenchlorid Bernsteinsäure (Aethylendicarbonsäure) statt der erwarteten Aethylidenbicarbonsäure erhalten wird, darin, daß aus Aethylidenchlorid zwar Aethylidencyanid gebildet, dieses jedoch sogleich in das isomere Aethylen-cyanid umgewandelt wird.

H. K ä m m e r e r (4) beobachtete die Verhältnisse, unter denen der citracons. Kalk amorph oder krystallisirt erhalten wird. Dampft man die durch Sättigen der freien Säure mit Kalkwasser erhaltene Lösung bis zur Trockene ein, so erhält man das amorphe oder doch nicht erkennbar krystallinische Salz. Löst man dies in der gerade nöthigen Menge kalten Wassers auf und überläßt die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so scheiden sich allmählig Krystalle aus, die man von Zeit zu Zeit herausnehmen muß, da die Lösung leicht schimmelt. Die Krystalle erscheinen entweder treppenförmig an einander gereiht oder

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 514; Bull. soc. chim. [2] XI, 158. — (2) Jahresber. f. 1867, 461. — (3) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 281. — (4) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 325; J. pr. Chem. CVI, 250; Zeitschr. Chem. 1869, 252.

in strahlig gruppirten Nadeln und von perlmutterähnlichem Glanz. Das krystallisirte Salz hat die Formel  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4) + 5\text{H}_2\text{O}$ . Da die Krystalle ungemein leicht verwittern, so hat Lassaigne (1) wahrscheinlich schon theilweise verwittertes Salz analysirt und daher 1 Mol. Krystallwasser weniger gefunden.

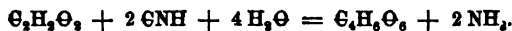
Bernsteinsäure.

H. Kämmerer (2) erhielt bei Zersetzung des äpfels. Silberoxyds durch Kochen mit Wasser reichliche Mengen von Aepfelsäure unter Ausscheidung von Silber; ein weiterer Zusatz von Silberoxyd veränderte das Resultat nicht.

Aepfelsäure.

A. Strecker (3) hat eine neue Synthese der Traubensäure (oder inactiver Weinsäure) mitgetheilt. Glyoxal wird mit verdünnter Blausäure und wenig Salzsäure in einer mit Rückflusskühler versehenen Retorte zum Kochen erhitzt und von Zeit zu Zeit Salzsäure zugefügt. Versetzt man hierauf mit überschüssiger Kalkmilch, so entsteht ein in Essigsäure nur zum Theil löslicher Niederschlag. Der darin unlösliche Theil besteht wesentlich aus traubens. Kalk. Durch Kochen mit überschüssigem kohlen. Kali wurde er zersetzt und die Lösung mit Essigsäure angesäuert, worauf schwer lösliche Krystalle von saurem traubens. Kali sich abschieden. Die daraus isolirte Säure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$  zeigte genau die Reactionen der Traubensäure, es ist aber fraglich ob sie in eine Rechts- und Linksweinsäure spaltbar ist. Sie scheint mit der von Kekulé (4) aus Bibrombernsteinsäure erhaltenen Säure identisch zu sein. Die Entstehung der Säure erklärt sich nach der Gleichung:

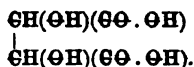
Weinsäure.



Zugleich bestätigt diese Bildungsweise die Constitutionsformel der Weinsäuregruppe:

(1) Gmelin's Handb. V, 502. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 327. — (3) Zeitschr. Chem. 1868, 216; Chem. Centr. 1868, 894; Bull. soc. chim. [2] X, 257. — (4) Jahresber. f. 1860, 256.

Weinsäure.



Obige Säure ist ganz verschieden von der sogenannten Glycowsäure Schöyen's (1).

Nach G. Fleury (2) entstehen die dem Brechweinstein analogen Weinsäuredoppelsalze stets, wenn man in saurer oder alkalischer Lösung Weinsäure mit einem Sesquioxyd- und einem Protoxydsalz in Berührung bringt. Löst man z. B. in einer mit Natronlauge übersättigten Weinsäurelösung salpeters. Wismuth durch Schütteln, so erhält man eine Flüssigkeit, die stark mit Wasser verdünnt, durch Kalk-, Baryt-, Magnesiasalze u. s. w. entweder unmittelbar oder nach kurzer Zeit gefällt wird. Für die Eisenoxyd-, Chromoxyd- und Aluminiumoxydsalze ist es vorthellhaft, die Lösung mit Essigsäure anzusäuern. Die so erhaltenen Niederschläge sind gewöhnlich flockig, etwas klebrig, weiß oder gefärbt, je nach der Natur der Basen; zuweilen ist der Niederschlag sofort krystallinisch, häufiger verwandelt er sich in der Mutterlauge in Krystalle. Diese Verbindungen sind in Wasser äußerst wenig löslich, löslich in Säuren, besonders Mineralsäuren, und eben so in Natronlauge. Einige verändern sich am Licht, andere wechseln die Farbe unter dem Einfluß der Luft. — Eben so besitzen die Aepfel- und Citronsäure die Fähigkeit, unter denselben Bedingungen dem Brechweinstein analoge Verbindungen zu bilden. — Qualitativ wurden untersucht die weins. Wismuthoxyddoppelsalze mit Kalk, Baryt, Magnesia, Mangan, Zink und Kupfer; die weins. Chromoxyddoppelsalze mit Kalk und Baryt und die Eisenoxydkalkdoppelsalze der Weinsäure, Aepfelsäure und Citronsäure.

H. Kämmerer (3) erhielt bei der Zersetzung des weins. Silbers durch kochendes Wasser, Destilliren und Neutrali-

(1) Jahresber. f. 1864, 393. — (2) Compt. rend. LXVII, 957. —  
(3) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 328.

siren des Destillats mit Barytwasser kohlen. Baryt und ein zweites in mikroskopischen, an einem Ende zugespitzten Nadeln krystallisirtes lösliches Baryumsalz, das der geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden konnte. Aus dem Destillationsrückstande war die grössere Menge der Weinsäure unverändert wieder zu gewinnen.

Wird, nach A. Geuther und H. Riemann (1), zerriebene käufliche Weinsäure mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, so beginnt bei  $125^{\circ}$  die Zersetzung und bei  $180^{\circ}$  hat sich die Weinsäure völlig in Kohlensäure, Kohlenoxyd, *Pyroweinsäure*  $C_5H_5O_4$  und einen kohligen Rückstand zersetzt. Die mit Thierkohle gereinigte Pyroweinsäure schmilzt bei  $111^{\circ}$  und ist mit der durch trockene Destillation erhaltenen Pyroweinsäure identisch. Beim Erhitzen von mit Bimsstein gemischter Weinsäure auf  $200$  bis  $210^{\circ}$  im Oelbad wurden  $10$  pC. der Weinsäure an Pyroweinsäure erhalten. Von den Salzen [vgl. Arppe (2)] wird das *saure Ammoniaksalz* durch Sättigen eines Theils der Säure in wässriger Lösung mit Ammoniak und Hinzufügen eines gleichen Theils Säure in wasserfreien Krystallblättern erhalten, die sich bei  $130^{\circ}$  zersetzen. Das *neutrale Barytsalz*,  $C_5H_5BaO_4 + 2H_2O$ , bildet kleine glänzende Krystalle, ist in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich und verliert bei  $160^{\circ}$  sein Krystallwasser. Das *saure Barytsalz* wird wie das Ammoniaksalz dargestellt; zuerst bilden sich Warzen des Arppe'schen Salzes  $(C_5H_7O_4)_2 \cdot Ba + 2H_2O$ , die Mutterlauge liefert über Schwefelsäure ein Salz mit  $3$  Mol. Krystallwasser. Bei einer zweiten Darstellung wurden über Schwefelsäure nur Krystallkrusten eines Salzes  $(C_5H_7O_4)_2 \cdot Ba + 4H_2O$  erhalten. Das neutrale Bleisalz,  $C_5H_5PbO_4 + 2H_2O$ , scheidet sich in Nadeln ab beim Vermischen der neutralen Lö-

(1) *Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw.* IV, 288; *Zeitschr. Chem.* 1869, 318. — (2) *Jahresber. f. 1847 u. 1848*, 510.



Weinsäure. sungen von pyroweins. Natron und essigs. Blei. — Die Traubensäure verhält sich wie die Weinsäure und liefert ebenfalls Pyroweinsäure. Die Zersetzung beginnt bei 130° und ist bei 160° beendet.

J. Wislicenus und V. Stadnicki (1) entdeckten in dem zwischen 170° und 210° übergegangenen öligen kry-  
stalldurchwachsenen Product der trockenen Destillation der Weinsäure eine neue Säure. Das ölige Product war Pyro-  
weinsäure, die darin enthaltenen nadelförmigen Krystalle die neue Säure, die sie *Pyrotritorsäure* nannten, da sie wahrscheinlich aus 3 Mol. Weinsäure entsteht, nach der Gleichung :



Sie bildet sich stets bei der trockenen Destillation der Weinsäure, am besten bei ziemlich schnell geleiteter Zer-  
setzung, doch stets in sehr geringer Menge, höchstens 1,2 per Mille. Zur Darstellung ist wiederholte Fractionirung der bei 120° bis 180° übergehenden Destillationsproducte erforderlich. Man erhält so zwischen 160° und 170° fast reine Brenztraubensäure und eine Reihe allmähig sich ver-  
ringender Fractionen zwischen 180° und 210° die theilweise schon beim Erkalten die oben erwähnten nadelförmigen Krystalle absetzen. Diese Producte werden in kochendem Wasser gelöst, unter Umwandlung des beigemengten Brenz-  
weinsäureanhydrids in Hydrat, dann kochend filtrirt durch genähte Filter, worauf sich beim Erkalten gelbliche Nadeln von Pyrotritorsäure  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$  abscheiden, die durch Umkry-  
stallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thier-  
kohle gereinigt werden. Aus den Mutterlaugen krystalli-  
sirt Pyroweinsäure aus.

Die reine Säure bildet farblose glasglänzende Nadeln, in etwa 400 Theilen kochendem Wasser löslich, schwieri-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 306; Bull. soc. chim. [2] X, 487; Chem. Centr. 1869, 877; Zeitschr. Chem. 1869, 232.

ger in kaltem, leicht löslich in Alkohol und Aether, aus <sup>Weinsäure.</sup> welch' letzterem sie in kurzen dicken Säulen erhalten wird. Die Lösungen reagiren entschieden sauer. Die Säure schmilzt bei 134°,5; sie sublimirt schon unterhalb ihres Schmelzpunktes in Nadelchen und geht mit den Wasserdämpfen leicht über. Von den Salzen sind die der Alkalien in Wasser leicht löslich, wahrscheinlich auch die der alkalischen Erden. Das Blei- und Silbersalz sind weiß, in Wasser fast unlösliche Niederschläge, die beim Stehen unter demselben krystallinisch werden. Um die Molecularformel festzustellen, wurde die Darstellung eines sauren Natronsalzes versucht, die jedoch nicht gelang, so daß die Formel  $C_7H_5O_3$  ein Molecul der Säure darstellt. — Die Einführung von Acetyl in die neue Verbindung gelingt nicht; durch Phosphorchlorid bildet sich ein Chlorid  $C_7H_7O_3Cl$ , welches jedoch durch Wasser sogleich in die Pyrotritar Säure zurück verwandelt wird. Gestützt auf diese Thatsachen erklären Wislicenus und Stadnicki die

Pyrotritar Säure für eine *Ketonsäure*  $\left\{ \begin{array}{l} C_5H_7 \\ C\Theta \\ C\Theta\Theta H \end{array} \right.$ , obgleich

durch Wasser und Natriumamalgam kein Wasserstoff eingeführt werden kann. Ihren Eigenschaften nach möchte die Säure vielmehr zu den *aromatischen* gehören.

Aus H. Kämmerer's (1) Untersuchung einer Anzahl citrons. Salze entnehmen wir folgende Resultate. Das *Natronsalz*,  $2 Na_3(C_6H_5O_7) + 11 H_2O$ , erhielt Er außer in den von Heldt (2) beschriebenen Krystallen auch in feinen seideartigen, concentrisch gruppirten Nadeln. — Das *Kalksalz* erscheint nach der Fällung von citrons. Natron mit Chlorcalcium oder Sättigen von Citronsäure mit Kalkwasser unter dem Mikroskop nicht deutlich krystallinisch, geht aber beim Erhitzen auf dem Wasserbad in mikro- <sup>Citronsäure.</sup>

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 294; J. pr. Chem. CVI, 214; Zeitschr. Chem. 1869, 284. — (2) Vgl. Gmelin's Handb. d. Chemie V, 833 ff., Suppl.-Bd. 1252 ff.

**Citronensäure.** scopische lange durchsichtige Nadelchen über, deren Zusammensetzung, wie die des amorphen Salzes, der Formel  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$  entspricht. — Erwärmt man den analog erhaltenen amorphen Niederschlag von *drittelcitrons. Baryt*,  $\text{Ba}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$ , auf dem Wasserbad mit viel Wasser, so geht er in ein mikrokristallinisches Salz über, das aus gleichförmig dünnen, häufig concentrisch gruppirten Nadeln besteht und die Formel  $\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$  besitzt. Durch Erhitzen dieses Salzes mit Wasser erhält man mikroskopische, gut ausgebildete klinorhombische Säulen von der Formel  $\text{Ba}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ , das sich an das von Berzelius und Heldt beschriebene  $2\frac{1}{2}$ -basische Salz  $\text{Ba}_5\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$  anreicht, welches letzteres durch Vermischen von essigs. Baryt und Citronensäure und Digeriren des Niederschlags mit Wasser, oder durch Auflösen des drittels. Salzes in Essigsäure und mehrmaliges Eindampfen, in den charakteristischen Formen erhalten wird. — Erwärmt man den Niederschlag von *drittelcitrons. Strontian* einige Zeit, so erscheint er unter dem Mikroskop theils aus kleinen Nadelchen, theils aus scheinbar amorphen Klümpchen bestehend. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist  $\text{Sr}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$ . Erhitzt man Citronensäure mit essigs. Strontian und Wasser längere Zeit, so wird der anfänglich amorphe Niederschlag kristallinisch und erscheint unter dem Mikroskop aus klinorhombischen Tafeln bestehend. Die Formel desselben ist  $\text{Sr}_7\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4 + 11 \text{H}_2\text{O}$  oder  $2\text{Sr}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7) + \text{Sr}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 11 \text{H}_2\text{O}$ . Erhitzt man dies Salz mehrere Stunden mit concentrirter Essigsäure, so enthält der Rückstand kurze mikroskopische Prismen von der gleichen Zusammensetzung, während aus der essigs. Lösung das Salz  $2 \text{Sr}_7\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$  in scheinbar amorphem Zustand erhalten wird. Die Existenz eines viermetallischen Strontiansalzes, wenn auch nur in Verbindung mit dreimetallischem Salze, liefert einen sicheren Beweis für die wirkliche Ersetzbarkeit des vierten Wasserstoffatoms in

der Citronsäure durch Metalle. — Das *citrons. Kupfer* hat Citronsäure. die Formel  $2 \text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7) + 5 \text{H}_2\text{O}$ ; im Uebrigen werden die Angaben Heldt's hierüber bestätigt. Aufser dem *Bleisalz*  $\text{Pb}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + \text{H}_2\text{O}$  stellte Er noch ein in mikroskopischen klinorhombischen Säulen mit abgestumpften Endflächen krystallisirtes Salz  $\text{Pb}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$  dar. — Das *Zinksalz*,  $\text{Zn}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  (Heldt), wurde in mikroskopischen klinorhombischen Prismen erhalten. Gießt man in eine heisse Lösung von schwefels. *Cadmium* eine heisse Lösung von drittelcitrons. Natron, so entsteht eine Anfangs immer wieder verschwindende Fällung. Der bleibende Niederschlag ist zuerst amorph, schmilzt unter der heissen Flüssigkeit zu einer weichen Masse, die nach mehrstündigem Erhitzen unter der Flüssigkeit sich in mikroskopische dicke Prismen des in kaltem Wasser völlig unlöslichen Salzes  $2 \text{Cd}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + \text{H}_2\text{O}$  verwandelt. Beim Vermischen der kalten Lösungen erhält man einen amorphen Niederschlag, der beim Stehen unter der Flüssigkeit sich in mikroskopische rhombische Prismen verwandelt. Das amorphe Salz schmilzt beim Erhitzen mit Wasser, das krystallinische nicht mehr. Die Zusammensetzung des lufttrockenen Salzes ist  $\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$ ; beim Erhitzen auf  $150^\circ$  erhält es die Zusammensetzung des vorigen,  $2 \text{Cd}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , bei 200 ist es völlig wasserfrei. Durch Einengen der Filtrate erhält man krystallinische Ausscheidungen, die unter dem Mikroskop zum Theil aus nadelförmigen Prismen, zum Theil aus klinorhombischen Prismen, den Formen des Salzes  $\text{Ba}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$  täuschend ähnlich, bestehend erscheinen, so dass wahrscheinlich zwei Formen vorliegen, deren Zusammensetzung den beiden neu beobachteten Barytsalzen analog ist. — Ein *Magnesiumsalz*  $\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Mg}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + \text{Mg}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$  wird durch Digestion von Citronsäurelösung in der Siedehitze mit überschüssiger kohlen. Magnesia gewonnen. Aus schwefels. Magnesia und drittelcitrons. Natron wurde das Salz

**Citronensäure.**  $\text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$  in sechsseitigen Prismen mit aufgesetzter Pyramide erhalten, das auch durch Kochen alkoholischer Lösungen von essigs. Magnesia und Citronensäure erhalten werden kann. Durch Auflösen dieses Salzes in heißem Wasser und Eindampfen erhält man schiefe Säulchen des Salzes  $2 \text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 11 \text{H}_2\text{O}$ . — Von den *Mangansalzen* wird das Heldt'sche  $\text{MnH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$  leicht erhalten, doch hat es die Zusammensetzung  $\text{MnH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) + \text{H}_2\text{O}$ . Ein Salz  $\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in licht rosenrothen verzerrten rhombischen Prismen. Wird dieß Salz längere Zeit auf  $130^\circ$  erhitzt, so verliert es sein Krystallwasser und geht zugleich in aconits. Salz über. Wird es nun auf  $150^\circ$  erhitzt, so verpufft es, während es vorher auf  $210^\circ$  erhitzt werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden. Aus dem Filtrat der kalt mit kohlens. Mangan gesättigten Citronensäure krystallisirt beim Eindampfen ein Salz  $\text{Mn}_3\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3 + 15 \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + \text{Mn}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7) + 15 \text{H}_2\text{O}$  in mikroskopischen klinorhombischen Tafeln. Aus den Mutterlaugen des dreimetallischen Salzes läßt sich noch ein Salz  $\text{Mn}_7\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4 + 18 \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 2 \text{Mn}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7) + 18 \text{H}_2\text{O}$  darstellen. Auch das reine viermetallische Mangansalz scheint zu existiren. — Das Silbersalz wird durch Kochen mit Wasser oder Ammoniak zersetzt. — Hieran knüpft Kämmerer noch theoretische Betrachtungen über die Constitution der Citronensäure.

**Glutansäure.** C. Ritthausen (1) berichtet über die aus Glutaminsäure durch Einwirkung der salpetrigen Säure entstehende, der Aepfelsäure homologe *Glutansäure*,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_6$  (2). — Glutaminsäure wurde in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst und in die Lösung salpetrige Säure eingeleitet, so lange sich noch reichlich Blasen entwickelten; dann sät-

(1) J. pr. Chem. CIII, 289; Zeitschr. Chem. 1868, 529; Chem. Centr. 1868, 414. — (2) Jahresber. f. 1866, 721.

tigte man mit Kreide, dampfte die Salzlösung ein und behandelte den syrupösen Rückstand mit kochendem absolutem Alkohol. Die hierbei ungelöst gebliebene Substanz wurde wieder in wenig Wasser gelöst, in viel absoluten Alkohol gegossen, wodurch ein weißes Salz in voluminösen Flocken gefällt, das durch wiederholte analoge Behandlung von allem salpeters. Kalk befreit wurde. — Das Kalksalz ist, im Vacuum getrocknet, eine voluminöse flockige Substanz, leicht löslich in Wasser, unkristallisierbar und gummiartig, wenn die wässrige Lösung langsam verdunstet. Es ist schwer verbrennlich und hat (bei 100° getrocknet) die Zusammensetzung  $C_5H_5GaO_5 + \frac{1}{2}H_2O$ . — Setzt man zu der Lösung des Kalksalzes essigs. Blei, so entsteht ein weißer, dichter, undeutlich krystallinischer Niederschlag, der auch in kochendem Wasser schwer löslich ist. Zur Analyse wurde ein in kleinen Warzen krystallisiertes Bleisalz verwandt, das durch Kochen der freien Säure (mittels Oxalsäure aus dem Kalksalz erhalten) mit kohlen. Blei gewonnen war. Die Säurelösung wurde mit wenig kohlen. Blei kurze Zeit gekocht, dann rasch filtrirt und im Wasserbad langsam erkaltet. Aus der noch heißen Flüssigkeit krystallisirten allmählig die Warzen des Salzes  $C_5H_5PbO_5 + \frac{1}{2}H_2O$ . Kocht man dieß Salz fein gepulvert kurze Zeit mit Wasser, so löst sich nur wenig auf. Wendet man bei der Darstellung überschüssiges kohlen. Blei an, so entsteht ein völlig unlösliches basisches Salz; eben so entsteht eine basische Verbindung, wenn man die mit Ammoniak versetzte Lösung des Kalksalzes mit Bleisalzlösung fällt. — Aus der Kalksalzlösung wurde durch salpeters. Silber ein Silbersalz  $C_5H_5AgO_5 + \frac{1}{2}H_2O$  als käsiger Niederschlag gefällt. — Die freie Säure schmeckt stark und nicht unangenehm sauer, möglichst concentrirt bleibt sie weich und schmierig; erst nach Monate langem Stehen über Schwefelsäure scheinen sich einzelne Krystalle zu bilden. Sie ist gewöhnlich etwas bräunlich gefärbt, wird aber durch Thierkohle entfärbt.

Zuckersäure.

Wird nach A. Baltzer (1) Zuckersäureäther [nach Heintz (2)] in krystallinischem Zustand mit Acetylchlorid (mehr als 4 Mol.) übergossen, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter gelinder Erwärmung und Entwicklung von Salzsäure Reaction ein, die sich leicht durch schwaches Erhitzen vollendet. Es scheidet sich dabei eine geringe Menge eines feinkrystallinischen Körpers ab, während die Hauptmasse des Zuckersäureäthers in ein mit Wasser nicht, wohl aber mit Alkohol mischbares Oel verwandelt wird. Das Oel wurde durch kalten Alkohol, worin die Krystalle nicht löslich sind, entfernt und der krystallinische Körper aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Er scheidet sich sehr schnell in Nadelchen ab, die in allen Farben glitzern und denen die Zusammensetzung  $C_{10}H_{10}O_8$  zukommt. Dieser krystallinische Körper bildet sich aus Zuckersäure, die dem Aether stets in gewisser Menge in Folge der Einwirkung von Wasser beigemischt ist. In der That wird Zuckersäure schon in der Kälte von Chloracetyl angegriffen, jedoch vollzieht sich die Einwirkung nur allmählig unter schwacher Erwärmung, Aufblähen der Masse und lebhafter Gasentwicklung. Dabei entsteht aus der syrupförmigen Zuckersäure eine weißliche krystallinische Masse, aus der wie oben ein Oel und der Körper  $C_{10}H_{10}O_8$  abgeschieden werden kann. Letzterer bildet ein Haufwerk von feinen, sehr leichten Nadeln. Dieselben besitzen zwischen Papier gepresst Perlmutterglanz; aus alkoholischer Lösung sich abscheidend zeigen sie lebhaft Interferenzfarben. Die Substanz zersetzt sich so leicht, daß der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte. In Wasser und kaltem Alkohol ist sie unlöslich, in kochendem Weingeist löslich. Aether löst wenig, heißer nicht merklich mehr, als kalter. Dieser Körper ist Diacetylzuckersäureanhydrid und bildet sich wohl nach der Gleichung:

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 287; Zeitschr. Chem. 1868, 287; Bull. soc. chim. [2] X, 263. — (2) Jahresber. f. 1868, 251.



Aus der in Alkohol und Aether löslichen öligen Flüssigkeit, die bei Einwirkung von Chloracetyl auf den Aether entstand, liefs sich kein reiner Körper abscheiden (1).

Die Darstellung des Tetracetylzuckersäureäthers gelingt leicht bei Anwendung der Chlorcalciumverbindung des Zuckersäureäthers. — Zur Darstellung desselben wurden 50 Grm. Chlorcalcium-Zuckersäureäther (unter Anwendung eines aufwärts gerichteten Kühlers) mit etwas mehr als der gleichen Menge Acetylchlorid zusammengebracht. Die Reaction wurde so weit als möglich bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt, nach mehrtägigem Stehen indessen durch Erwärmen im Wasserbad vollendet. Man erhielt so eine homogene gummiartige Masse, die nach 16maliger Extraction mit Aether Chlorcalcium als Rückstand liefs. Bei Destillation der bräunlichen ätherischen Auszüge hinterblieb ein gefärbtes Oel von aromatischem Geruch, das im Vacuum über Schwefelsäure eine krystallinische Masse absetzte. Diese wurde durch Abpressen vom Oele getrennt, welches bei sehr langem Stehen ebenfalls theilweise erstarrte. Die durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte krystallinische Masse ist der Analyse zufolge *Tetracetylzuckersäureäther*,  $C_{18}H_{16}O_{12}$  oder  $C_4H_4 \left\{ \begin{matrix} (O.C_2H_5O)_4 \\ (O.O.O.C_2H_5)_2 \end{matrix} \right.$ . Er ist geruchlos, von bitterem Geschmack, scheidet sich aus ätherischer Lösung in kleinen prismatischen, aus Alkohol in weit gröfseren tafelförmigen Krystallen ab. Dieselben sind farblos, durchsichtig und zeigen die Combination des klinorhombischen Systems:  $\infty P + P \infty + P' \infty + 0 P$ . In kaltem Wasser ist der Aether unlöslich, in warmem Wasser schmilzt er zu einer klaren

(1) Bei der Darstellung der Zuckersäure wurde die Bildung eines Doppelsalzes von zuckers. Cadmiumoxydkali beobachtet, in Form eines in Wasser leicht löslichen bräunlichen neutralen Syrups, der sich in wässriger Lösung beim Erhitzen zersetzt.



**Zuckersäure.** Flüssigkeit, ohne sich zu lösen. In heißem Alkohol ist er leicht, in kaltem etwas weniger leicht löslich, ebenso in Aether. Er schmilzt bei 61°, bleibt längere Zeit hindurch auch beim Erkalten zähflüssig, krystallisirt aber, mit einem Kryställchen zusammengebracht, von diesem aus ziemlich leicht in radialer Anordnung. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge liefert er eine braune Schmiere unter Eintreten einer tiefer greifenden Zersetzung.

**Benzoesäure.** Bei der Oxydation des *Benzols* hatten mehrere Chemiker (1) eine krystallinische (als Benzensäure bezeichnete) Säure erhalten, der Sie die Formel  $C_6H_4O_2$  beilegten. Theoretische Betrachtungen veranlassten andere Chemiker, die Existenz einer Säure von dieser Zusammensetzung in Zweifel zu ziehen (vgl. Kekulé, Lehrbuch der organ. Chem. II, 519).

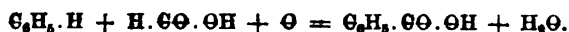
L. Carius (2) ist nun in Folge einer ausführlichen Untersuchung, deren vorläufige Resultate (3) wir schon mittheilten, zu dem überraschenden Resultat gelangt, daß das Benzol bei der Oxydation, unter gewissen Verhältnissen, in *Benzoësäure* und *Phtalsäure* übergeführt werden kann, wonach also die früher als *Benzensäure* bezeichnete Säure nur unreine Benzoësäure war. Als die besten Verhältnisse für diese Verwandlungen giebt Carius folgende an. Etwa zwei Kolben werden mit einer erkalteten Mischung von je 600 Grm. Schwefelsäurehydrat, 120 Grm. Wasser und hierauf mit 100 Grm. Benzol und 100 Grm. sehr fein geriebenem Braunstein beschickt, hierauf stark und öfters geschüttelt und in Wasser von 15 bis 20° gestellt. Nach einigen Tagen destillirt man im Wasserbad das Benzol ab und hat hierauf als Producte der Oxydation im Rückstand 1) Ameisensäure, 2) Benzoësäure, 3) Phtalsäure, wozu noch in geringer Menge weitere Körper kommen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 428; f. 1865, 327; f. 1866, 840. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 50; Zeitschr. Chem. 1868, 505; Chem. Centr. 1869, 188; Bull. soc. chim. [2] XI, 418. — (3) Jahresber. f. 1867, 607.

Die *Ameisensäure* geht bei der Destillation (nebst etwas *Benzoësäure*) über und wurde (nach dem Schütteln des Destillats mit Aether) in Bleisalz und Barytsalz verwandelt. Die *Benzoësäure* scheidet sich beim Erkalten des Rückstandes krystallinisch ab und kann durch Schütteln mit Aether der Lösung vollständig entzogen werden. Durch Schütteln der Aetherlösung mit Barytwasser erhält man benzoës. und phtals. Baryt, welcher letztere durch Weingeist niedergeschlagen wird. Der benzoës. Baryt wird endlich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist rein erhalten. Die Benzoësäure war in ihren Eigenschaften und in der Zusammensetzung, sowohl im freien Zustand als auch in den Salzen, mit der natürlichen Benzoësäure völlig übereinstimmend.

Das Benzol, woraus die Benzoësäure erhalten wurde, war vollkommen rein und der nach der ersten Behandlung wieder erhaltene Theil desselben gab bei einer zweiten Oxydation nicht geringere Mengen von Benzoësäure.

Carius nimmt an, daß die Benzoësäure durch die gleichzeitige Oxydation von 1 Mol. *Ameisensäure* und 1 Mol. *Benzol*, wobei jedes 1 Atom Wasserstoff verliere und die Reste sich vereinigten, entstehe :



In der That gab eine Mischung von ameisens. Natron, concentrirter Schwefelsäure und  $\frac{1}{6}$  Th. Wasser mit Benzol auf Zusatz von wenig Braunstein bei gelinder Wärme reichlichere Mengen von Benzoësäure, als ohne Zusatz von Ameisensäure. Neben Benzoësäure tritt ferner in erheblicher Menge *Phtalsäure*  $C_8H_6O_4$  auf (es ist die früher (1) als *Oxybenzoësäure* bezeichnete Säure). Es ist oben erwähnt, wie man diese Säure nebst der *Benzoësäure* in Form des Barytsalzes erhält. Die durch Weingeist in der wässerigen Lösung erhaltene Fällung wird mit verdünnter

(1) Jahresber. f. 1867, 607.

**Benzoesäure.** Schwefelsäure zersetzt, die gelöste Säure aber durch Barytwasser wieder in Barytsalz verwandelt und dieses nochmals durch Schwefelsäure zerlegt, die Phtalsäure aber endlich durch Verdunsten der Lösung erhalten. Die reine Phtalsäure bildet monoklinometrische glänzende Krystalle (1); die trockene Säure schmilzt (2) bei 175 bis 180°, wobei sie schon zum Theil in Wasser und Anhydrid zerfällt.

Die Löslichkeit der aus Benzol erhaltenen Phtalsäure war übereinstimmend mit der der Säure aus Naphtalin (bei 11°, 5 in 100 Th. Wasser 0,77 Th. Säure). Unter den *Barytsalzen* der Phtalsäure hebt Carius besonders dasjenige hervor, welches man durch Eingießen heißer Phtalsäurelösung in überschüssiges kochendes (aber kalt gesättigtes) Barytwasser erhält. Es scheidet sich beim Erkalten in stark glänzenden monoklinometrischen Prismen aus von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{12}Ba_4O_{12} = 3 C_6H_4BaO_4 + BaO$ .

Außer den erwähnten Säuren fand Carius eine *amorphe Säure*, welche zunächst mit dem phtals. Baryt gemengt erhalten wird; sie bildet nur mit den Alkalien lösliche Salze; die unlöslichen Salze mit den Erdalkalien und schweren Metallen werden in Gestalt flockiger Niederschläge erhalten. Die Analysen des Barytsalzes und des Bleisalzes führten zu den Formeln  $C_{16}H_{14}Ba_3O_{14}$  und  $C_{16}H_{14}Pb_3O_{14}$ . Endlich wurde noch eine aldehydartige Substanz, welche mit zweifach-schwefliger Alkalien krystallinische Verbindungen gab, als ein nach Zimmt und bitteren Mandeln riechendes Oel erhalten. Der in Wasser unlösliche Theil des

(1) C. Scheibler (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 125) hat die Krystalle der aus Naphtalin dargestellten Phtalsäure gemessen und theilt Folgendes darüber mit: Sie gehören dem rhombischen System an, zeigen die Achsenverhältnisse  $a : b : c = 0,3549 : 1 : 0,4838$  und die Flächen  $\infty P$ ,  $OP$ ,  $\infty \bar{P}\infty$ ,  $\bar{P}\infty$ . — (2) Vgl. Lossen's Angabe, Jahresber. f. 1867, 712.

Oxydationsproducts gab an Ammoniak oder Kalilauge eine *braune humusartige* Substanz ab, welche mit der Gallhuminsäure Aehnlichkeit zeigt. Benzoësäure.

Carius fand ferner, daß die Benzoëssäure, wenn sie mit Braunstein und Schwefelsäure erwärmt wird, neben viel Kohlensäure stets auch *Ameisensäure* und erhebliche Mengen von *Phtalsäure* liefert. *Bernsteinsäure* (1) konnte hierbei nie gefunden werden. Umgekehrt geht die Phtalsäure beim Erhitzen mit 40 procentiger Jodwasserstoffsäure auf 150° in Benzoëssäure und Kohlensäure über. Gesättigte Jodwasserstofflösung giebt unter Abscheidung von Jod und reichlicher Kohlensäureentwicklung einen Kohlenwasserstoff, der seinen Eigenschaften nach als Benzol erkannt wurde.

Benzoëssäure wurde schon vor einigen Jahren von P. und E. Depouilly (2) aus Naphtalin, resp. Phtalsäure fabrikmäfsig dargestellt.

Nach R. Wagner (3) wird in der Fabrik von J. Castelholz die Benzoëssäure aus *Naphtalin* nach folgendem, von Laurent herrührenden Verfahren gewonnen. Das Naphtalin wird in die A-Modification des Naphtalinbichlorids übergeführt, dieses durch Oxydation in Phtalsäure verwandelt, aus dem phtals. Ammoniak durch Destillation Phtalimid und aus diesem durch Destillation mit zu Pulver gelöschtem Kalk Benzonitril gewonnen :



Das Benzonitril wird durch Kochen mit Natronlauge in benzoës. Natron übergeführt und hieraus mit Salzsäure die Benzoëssäure gefällt.

C. Rump (4) beschreibt einen von Ihm construirten Apparat zur Sublimation der Benzoëssäure aus Benzoëharz

(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 897. — (2) Jahresber. f. 1865, 828. —  
(3) Chem. Centr. 1868, 142. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII,  
516; N. Rep. Pharm. XVII, 571.

**Benzoësaure.** oder unreiner Säure, der nach Seiner Ansicht auch für die Darstellung von Thein geeignet ist.

Eine von E. Fugger (1) aus Rückständen von Benzoëharz dargestellte *neue (?) Säure* scheint nur *saures weins. Ammoniak* gewesen zu sein. (Die Weinsäure wurde dem Ammoniakauszug zugesetzt.)

**Nitrobenzoesäure.** Nach einer Mittheilung von N. Zinin (2) ist die von Ihm aus Desoxybenzoïn erhaltene  $\beta$ -Nitrobenzoesäure (3) mit der Paranitrobenzoesäure identisch, ebenso die  $\beta$ -Azobenzoësäure mit der Paraazobenzoësäure.

**Oxybenzoesäure.** J. Dembey (4) stellte die *Oxybenzoesäure* durch Schmelzen von *Chlorbenzoesäure* (aus Benzoesäure und Antimonperchlorid dargestellt, Schmelzpunkt  $153^{\circ}$ ) mit 3 bis 4 Mol. Aetzkali, Lösen der Schmelze in Wasser und Abscheidung mittelst Salzsäure dar. Aus Aether krystallisirt ist sie eine körnig krystallinische Masse von gelblicher Farbe, die durch Thierkohle völlig weiß erhalten werden kann. Sie schmilzt bei  $190$  bis  $195^{\circ}$  und giebt mit Eisenoxydsalzen keine Färbung. Dafs hierbei Oxybenzoesäure entsteht, wurde aufer der Elementaranalyse noch durch Darstellung des Kalksalzes  $(C_7H_5O_3)_2Ca + 3H_2O$  und des bei  $72$  bis  $78^{\circ}$  schmelzenden Aethyläthers nachgewiesen.

Die Angabe von Kolbe und Lautemann (5), dafs die Chlorbenzoesäure (wie die Chlorsalylsäure) beim Schmelzen mit Kalihydrat *Salicylsäure* gebe, ist hiernach irrthümlich. Dasselbe möchte auch von der Angabe Kekulé's (6) gelten, dafs die *Monobrombenzoesäure* durch Kalihydrat in *Salicylsäure* übergeführt werde. Da die Salicylsäure hierbei nur durch ihre Färbung mit Eisenoxydlösung nachgewiesen wurde, so liegt es nahe zu vermuthen, dafs eine Verunreinigung mit Phenol die Färbung veranlafste.

(1) Chem. Centr. 1868, 367. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 563. — (3) Jahresber. f. 1862, 265. — (4) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 221; Zeitschr. Chem. 1869, 250. — (5) Ann. Chem. Pharm. CXV, 186. — (6) Ann. Chem. Pharm. CXVII, 163.

L. Barth (1) theilt Untersuchungen über die *Oxybenzoë-<sup>Oxybenzoë-  
säure.</sup>säure* mit. Er empfiehlt die Darstellung aus Sulfobenzoë-  
säure durch Erhitzen des Kalisalzes mit Aetzkali und etwas  
Wasser; der ätherische Auszug der angesäuerten Schmelze  
liefert die Oxybenzoëssäure in dicken Krusten, die durch  
UmkrySTALLISIREN von geringen Mengen niederer Fettsäuren  
und durch Schwefelkohlenstoff von etwas Benzoëssäure ge-  
reinigt werden. Die Oxybenzoëssäure krystallisirt in farb-  
losen prismatischen Nadeln. Auch aus Amidobenzoëssäure  
wird durch Schmelzen mit Kalihydrat etwas Oxybenzoë-  
säure erhalten. — Von den Salzen ist das *Barytsalz*  
( $C_7H_5O_3$ )<sub>2</sub>Ba leicht zu erhalten; ein Salz  $C_7H_4O_3Ba$  konnte  
nicht erhalten werden. Das *Ammonialsalz*  $C_7H_5O_3(NH_4)$   
bildet büschelförmig verwachsene Nadeln, eben so das  
*Cadmiumsals* ( $C_7H_5O_3$ )<sub>2</sub>Cd. Das *Kupfersalz* ( $C_7H_5O_3$ )<sub>2</sub>Cu  
+  $H_2O$  krystallisirt in grünlichen Nadeln. Der *Oxyben-  
zoëssäureäther*  $C_7H_5O_3 \cdot C_2H_5$  bildet farblose, oft zusammen-  
gewachsene Blättchen, die bei 67° schmelzen und destillir-  
bar sind. — Aus der Oxybenzoëssäure wurde die Sulfoxy-  
benzoëssäure dargestellt und diese nach obigem Verfahren  
in *Dioxybenzoëssäure* übergeführt, die nach dem Ausfällen  
mit essigs. Blei und Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefel-  
wasserstoff in farblosen Nadeln krystallisirte, die sich theil-  
weise in Körnchen und Blättchen verwandelten. Die bei  
100° getrocknete Substanz ist  $C_7H_4O_4$ , die wasserhaltige  
 $C_7H_5O_4 + H_2O$ . Die so gebildete Dioxybenzoëssäure ist  
mit der *Protocatechusäure* aus Paraoxybenzoëssäure identisch.  
— Mit Brom bildet die Oxybenzoëssäure ein Gemisch von  
*einfach- und zweifach-bromirter Säure*, die nicht getrennt  
werden konnten und mit schmelzendem Kalihydrat wieder  
in Oxybenzoëssäure übergeführt wurden. — Aus den letzten

(1) Wien. acad. Anzeig. 1868, 144; Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.)  
LVIII, 292; Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 30; Zeitschr. Chem. 1869,  
23; Ann. chim. phys. [4] XV, 462; Chem. Centr. 1869, 453; Bull. soc.  
chim. [2] XI, 416.

Mutterlaugen der Dioxybenzoësäure scheint sich noch etwas Brenzcatechin und Hydrochinon auszuschcheiden. — Bezüglich der theoretischen Schlusfolgerungen wird auf die Abhandlung selbst verwiesen.

Salicylsäure.

H. Hübner und A. Petermann (1) führten die Benzoësäure in Anthranilsäure und Salicylsäure über. — Zunächst zeigten sie, daß beim Behandeln der Benzoësäure mit Brom nur *eine* bei 153° schmelzende *Monobrombenzoësäure* entsteht und daß die wohlunterschiedenen isomeren Bromnitrobenzoësäuren sich erst beim Nitriren bilden. Das Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromnitrobenzoësäure wird in eine siedende Lösung von kohlen. Natron eingetragen; es krystallisirt beim Erkalten zuerst  $\beta$ -bromnitrobenzoës. Natron in großen wohlausgebildeten vierseitigen Tafeln, aus gesättigten Lösungen in Nadeln. Am besten vermeidet man einen Ueberschuß von Alkali und legt in die stark eingengte, mit Alkohol vermischte Lösung einige wohl ausgebildete Krystalltafeln desselben Salzes. Die aus dem mit Alkohol gewaschenen Natronsalz abgeschiedene Säure zeigte den Schmelzpunkt 139 bis 140°. Die Mutterlauge des  $\beta$ -bromnitrobenzoës. Natrons wurde mit Salzsäure zersetzt und die ausgeschiedene Säure, die wegen überschüssig vorhandener  $\alpha$ -Säure nicht mehr unter Wasser schmolz, wiederholt mit sehr kleinen Mengen Wasser ausgekocht, bis ein so gut wie unlösliches Pulver zurückblieb. Diefes Pulver wurde in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure gefällt und die Säure in diesem lockeren Zustand noch einmal ausgekocht. Die so erhaltene  $\alpha$ -Säure schmolz bei 250°. Die Ausbeute an  $\alpha$ -Säure ist theilweise deshalb so gering, da man nur einen Theil vollständig von der  $\beta$ -Säure trennen kann. — Die Nitrosäure wurde mit Zinn und Salzsäure nach folgendem Verhältniß zusammengebracht :

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 129; Zeitschr. Chem. 1868, 205, 546.



Nach schwachem Erwärmen wird die Einwirkung bald sehr stürmisch; ist dies vorüber, so kocht man noch einige Zeit. Nach dem Erkalten und Verdünnen scheidet sich die größte Menge der Bromamidosäuren ab. Aus der Mutterlauge wird das Zinn durch kohlen. Natron entfernt und nach dem Ansäuern mit essigs. Kupfer der übrige Theil der Bromamidosäuren oder der schon entbromten Bromamidosäuren als Kupfersalz gefällt. — Die *β-Bromamidosäure*, aus reiner *β-Bromnitrosäure* dargestellt, scheidet sich in farblosen langen Nadeln ab. Sie schmilzt bei 208°, ist unzersetzt flüchtig und sehr schwer in Wasser löslich. In der Mutterlauge findet sich nach Entfernung des Zinns fast reine *Metaamidobenzoësäure*, keine Bromamidosäure. Will man daher möglichst viel Bromamidobenzoësäure erhalten, so darf man das Zinn und die Salzsäure nicht zu lange und zu heftig einwirken lassen. Das *β-bromamidobenzoës.* Kupferoxyd ist ein schön hellblauer, unlöslicher Niederschlag. — Die *α-Bromamidobenzoësäure* bildet farblose Nadeln, vom Schmelzpunkt 171 bis 172° und ziemlich schwer löslich in Wasser. Das blaßblaue, in Wasser unlösliche *Kupfersalz* ist  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{NH}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cu}$ . — Die Ueberführung der Bromamidosäuren kann mit Zinn und Salzsäure bewerkstelligt werden; besser jedoch schüttelt man die freien Säuren oder ihre Kupfersalze mit viel Wasser und mit Natriumamalgam unter Vermeidung von Wärme, bis sich lebhaft Wasserstoff entwickelt. Das so erhaltene Natronsalz der Amidosäure wird durch Ansäuern mit Essigsäure und Fällen mit essigs. Kupfer in das Kupfersalz übergeführt und daraus die Säure mit Schwefelwasserstoff abgeschieden und als solche oder als schwefels. Verbindung durch Umkrystallisiren gereinigt. — Die beiden isomeren Bromnitrobenzoësäuren geben nur *eine* Amidosäure und diese ist mit der *Anthranilsäure* aus Indigo identisch. — Die Anthranilsäure wurde nach folgendem Verfahren dargestellt. Unter Erneuerung des verdampfenden Wassers



Salicylsäure.

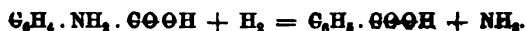
wurden ungefähr 400 Grm. käuflichen, fein geriebenen Indigo's mit dem zehnfachen Gewicht einer starken Kalilauge 9 bis 10 Stunden heftig, unter Zusatz kleiner Mengen fein geriebenen Braunsteins gekocht. Da dann eine verdünnte und abfiltrirte Menge der Lösung beim Stehen über Nacht kein Indigblau absetzte, wurde die breiige schwarze Masse mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert und filtrirt. Die überschüssige Schwefelsäure im Filtrat wurde durch Natronlauge abgestumpft und die größte Menge des schwefels. Natriums durch Krystallisation entfernt. Die dunkelbraune Mutterlauge der beiden Natriumsalze wurde auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht und mit Alkohol ausgezogen, worin allein das anthranils. Natron ziemlich löslich ist. Die eingeeengte Lösung wurde mit Essigsäure versetzt und mit schwefels. oder essiga. Kupfer anthranils. Kupfer gefällt und dieß mit Schwefelwasserstoff zersetzt. — Die Metaamidobenzoëssäure (Anthranilsäure) bildet lange glänzende zugeschrägte, am Licht gelblich werdende, durch Papier unzersetzt flüchtige Nadeln, die bei  $144^{\circ}$  schmelzen. In Wasser und Alkohol ist die Säure bei geringer Erwärmung leicht löslich. Die Lösungen zeigen oft blaue Fluorescenz und schmecken süß. Das *Kupfersalz*  $C_7H_4(NH_2)O_2Cu$  ist ein hellgrüner unlöslicher Niederschlag, nach dem Trocknen blaß blaugrün, seideglänzend und mikroskopisch krystallinisch. Das *Kalksalz* krystallisirt in farblosen klaren Nadeln. Das *Barytsalz*  $C_7H_4(NH_2)O_2Ba$  bildet kleine plattgedrückte atlasglänzende Nadeln, die sich aus Wasser und Alkohol leicht umkrystallisiren lassen. Das *Bleisalz*  $C_7H_4(NH_2)O_2Pb$  ist ein Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisirt kleine, lebhaft glänzende, oft sternförmig verwachsene Nadeln liefert, die sich am Licht gelblich färben. Das *Silbersalz*  $C_7H_4(NH_2)O_2Ag$  ist ein Niederschlag von feinen stark glänzenden Nadeln, die sich aus Wasser umkrystallisiren lassen und getrocknet wie metallisches Silber aussehen. Das *schwefels. Salz*  $SO_4H_2 \cdot C_7H_4(NH_2)O_2H$  krystallisirt aus Wasser mit 2, aus

Alkohol mit 1 Mol. Wasser. Ersteres sind derbe, schiefe <sup>Salicylsäure.</sup> abgestumpfte vierseitige Säulen, letzteres glänzende platte Nadeln. Das *salss. Salz* bildet farblose verwachsene Nadeln. — Die Metaamidobenzoëssäure wurde auch in Metaoxybenzoëssäure übergeführt nach der Gleichung :



Es wird eine nahe bis zum Kochen erhitzte Lösung der Metaamidobenzoëssäure tropfenweise mit einer frisch bereiteten wässrigen Lösung von salpetriger Säure versetzt und mit weiterem Zusatz stets bis zum Aufhören der Stickgasentwicklung gewartet. Auf diese Weise wurde eine Nitrirung der Salicylsäure möglichst vermieden. Nach dem Eindampfen der Lösung erstarrte die Säure zu langen, nur schwach gelblichen Nadeln. Die so erhaltene Metaoxybenzoëssäure erwies sich identisch mit *Salicylsäure* aus Gaultheriaöl.

Beim Schütteln einer größeren Menge von  $\beta$ -bromamidobenzoës. Kupfer mit Natriumamalgam und Wasser hatten Dieselben einmal eine starke Erhitzung nicht vermieden : es zeigte sich unter Ammoniakentwicklung Bildung von Benzoëssäure. Es war also die Amidogruppe durch Wasserstoff vertreten worden :



Dasselbe Resultat lieferte reines *metaamidobenzoës.* und auch *amidobenzoës.* Kupfer.

R. Peltzer (1) untersuchte einige Substitutionspro- <sup>Paraoxybenzoëssäure.</sup> ducte der *Paraoxybenzoëssäure* und *Anissäure*. Erstere stellte Er nach Barth (2) durch Einwirkung schmelzenden Kali's auf Anissäure dar, welche Methode er den übrigen vorziehen zu müssen glaubt. — *Paraoxybenzoës. Silber*, erhalten durch Eintragen von Silberoxyd in eine heiße wässrige Lösung der Säure, wird bei 70° getrocknet,

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 284; Chem. Centr. 1869, 518; Zeitschr. Chem. 1869, 225; Bull. soc. chim. [2] IX, 145. — (2) Jahresber. f. 1866, 395.

Paraoxyben-  
soësäure.

zerrieben und unter Abschlufs des Tageslichts Chlor darüber geleitet. Die Einwirkung beginnt sofort unter Wärmeentwicklung, die man jedoch mäßigen muß. Wenn kein Chlor mehr absorbiert wird, extrahiert man die strohgelbe Masse mit Aether; es bleibt Chlorsilber zurück und nach dem Verdunsten des Aethers erhält man das Einwirkungsproduct in Krusten oder undeutlichen Nadelgruppen. Diese Krystalle lösen sich fast völlig in heißem Wasser; nachdem mit Thierkohle entfärbt ist, erhält man je nach der Concentration einen weissen Krystallbrei oder Gruppen seideglänzender haarfeiner Krystalle der *Chlorparaoxybenzoë-*

säure  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \begin{pmatrix} \text{COOH} \\ \text{OH} \end{pmatrix}$ . Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich, dagegen löst sie sich erst in 272,5 Th. kalten Wassers. Eine heiß gesättigte wässrige Lösung erstarrt zu einem steifen Krystallbrei. Sie schmilzt bei 187°,5 bis 188°, sublimiert unverändert in kleinen Nadeln und giebt mit Eisenchlorid sowohl in neutraler, als schwach saurer Lösung einen rothbraunen Niederschlag. — Die Paraoxybenzoësäure jodirte Er mit Jod und Jodsäure, in den nach der Gleichung :

$10 \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 + 3 \text{HJO}_2 + 6 \text{J}_2 = 5 \text{C}_6\text{H}_3\text{JO}_2 + 5 \text{C}_6\text{H}_4\text{J}_2\text{O}_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$ .  
berechneten Mengen.

Die *Bijodparaoxybenzoësäure* scheidet sich sogleich körnig ab; man filtrirt noch kochend, worauf aus dem Filtrat *Monojodparaoxybenzoësäure* niederfällt, die mit Thierkohle entfärbt und von etwas beigemengter Paraoxybenzoësäure getrennt, in kleinen glasglänzenden Nadeln  $\text{C}_6\text{H}_3\text{J} \begin{pmatrix} \text{COOH} \\ \text{OH} \end{pmatrix}$

+  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt. Sie löst sich in 576 Th. kalten Wassers, leichter in kochendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sehr vorsichtig erhitzt sublimirt sie in seideglänzenden Nadeln; bei schnellem Erhitzen zersetzt sie sich. Sie schmilzt bei 160° und zersetzt sich schon bei 192°, während die isomere Jodsalicylsäure erst bei 196° schmilzt. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen schmu-

zigbraunen Niederschlag. Das *Mononatriumsalz*  $\text{C}_7\text{H}_4\text{JNaO}_3$  Paraoxybenzoesäure.  $+ 6 \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in schönen, bis  $1\frac{1}{2}$  Zoll langen klinorhombischen wetzsteinförmigen Krystallen, die sehr leicht verwittern, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind.

Das *Dinatriumsalz*  $\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{COONa} \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}\right.$  krystallisirt in hygroskopischen weißen seideglänzenden Nadelchen. Das *Barytsalz*  $(\text{C}_7\text{H}_4\text{JO}_3)_2\text{Ba} + 7 \text{H}_2\text{O}$  scheidet sich in langen rhombischen Tafeln ab, deren prismatische Kanten abgestumpft sind; bei starkem Eindunsten bilden sich aus Blättchen bestehende Rosetten. Das *Silbersalz*  $\text{C}_7\text{H}_4\text{JO}_3 \cdot \text{Ag}$  ist ein weißer pulveriger Niederschlag, in Wasser kaum, in Ammoniak leicht löslich, färbt sich beim Trocknen bräunlich und verpufft beim Erhitzen. Die *Bleisalze* wurden dargestellt, konnten wegen Mangel an Material jedoch nicht näher untersucht werden.

Die *Dijodparaoxybenzoesäure*  $\text{C}_7\text{H}_3\text{J}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}\right.$  wurde durch Auflösen in Soda, Ausfällen mit Salzsäure, Aufnehmen in Alkohol und Entfärben mit Thierkohle gereinigt. Auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung bis zur Trübung schied sie sich beim Erkalten in kleinen farblosen Nadeln aus. Sie ist auch in siedendem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie zersetzt sich unter ihrem Schmelzpunkte und kann nicht sublimirt werden, gerade wie die Dijodsalicylsäure, unterscheidet sich jedoch von dieser durch ihr Verhalten gegen kohlen. Alkalien in höherer Temperatur. Sie ist in Folge des höheren Jodgehalts eine entschiedener zweibasische Säure, als die Monojodparaoxybenzoesäure. Das *Mononatriumsalz*  $\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{COONa} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}\right. + 7 \text{H}_2\text{O}$  bildet halbzolllange zarte irisirende Nadeln, zu länglichen Quasten vereinigt, die leicht verwittern; das *Dinatriumsalz* krystallisirt in durchsichtigen luftbeständigen rhombischen Tafeln  $\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{COONa} \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}\right. +$

Paraoxyben-  
zoesäure.

6 H<sub>2</sub>O, die sich beim Verbrennen stark aufblähen. Beide Salze sind in Wasser leicht löslich. Das *Barytsalz* C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>BaJ<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ist ein lockeres weißes, leicht in Wasser lösliches Pulver; das *Kalksalz* bildet perlmutterglänzende Blättchen C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>CaJ<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + 2 H<sub>2</sub>O, in kaltem wie heissem Wasser leicht löslich. Das *weiße Silbersalz* C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>J<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und das *gelbe Silbersalz* C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>J<sub>2</sub>O<sub>8</sub> sind flockige Niederschläge, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Ammoniak; am Licht werden sie rasch dunkel gefärbt. Versetzt man das saure Natronsalz mit Bleizuckerlösung, so scheidet sich das *Bleisalz* C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>PbJ<sub>2</sub>O<sub>8</sub> als weißer voluminöser Niederschlag ab, der beim Verkohlen sich zu langen, dann ruhig verbrennenden Spiralen aufbläht. — Das Jod läßt sich in der Säure sehr leicht wieder durch Wasserstoff ersetzen. Bei Versuchen zur Ersetzung des Jods durch Hydroxyl durch Erhitzen mit Soda, behufs Darstellung eines der Gallussäure isomeren Körpers, zeigte sich erst über 200° unvollständige Einwirkung. Der Röhreninhalt wurde durch Luftzutritt kirschroth gefärbt, enthielt aber immer noch viel Jod. Das Jod der Dijodparaoxybenzoesäure ist also weit fester gebunden, als das der Dijodsalicylsäure.

Anissäure.

R. Peltzer untersuchte ferner die Einwirkung des Jods auf Anissäure. Die Jodirung, nach der Gleichung :



vorgenommen, geht erst in zugeschmolzenen Röhren bei 145° bis 150° vor sich. Die Säure wurde in Sodalaugelöst, die Lösung mit Salzsäure neutralisirt, mit Chlorbaryum als Barytsalz gefällt und daraus die *Monojodanissäure* C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>J  $\begin{pmatrix} \text{COOH} \\ \text{OCH}_3 \end{pmatrix}$  abgeschieden. Sie ist in kaltem und heissem Wasser unlöslich, löslich in 165 Th. Aether von gewöhnlicher Temperatur, etwas leichter in kochendem Aether und in Alkohol. Sie scheidet sich daraus in glasglänzenden Nadeln ab, schmilzt bei 234°,5 und sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunktes in perlmutterglänzenden Blätt-

chen. Ob sie mit der von Griefs (1) durch Behandlung von Diazoanis-Amidoanissäure mit Jodwasserstoffsäure dargestellten *Jodanissäure* identisch ist, kann nicht mit Bestimmtheit entschieden werden. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in weissen, zu Warzen vereinigten Nadeln, die schon bei 100° Ammoniak verlieren. Das *Natronsaltz*  $C_8H_6JNaO_3 + 2H_2O$  bildet weisse, milchig trübe, concentrisch gruppirte Nadeln. Das *Barytsaltz* bildet glasglänzende Prismen  $(C_8H_6JO_3)_2Ba + 3H_2O$ , die bei 100° durch Wasserabgabe undurchsichtig werden. Das *Kalksaltz*  $(C_8H_6JO_3)_2Ca + 3H_2O$  krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Das *Bleisaltz*  $(C_8H_6JO_3)_2Pb$  und das *Silbersaltz*  $C_8H_6JO_3Ag$  sind weisse Niederschläge, von denen letzterer aus siedendem Wasser in mikrokrySTALLINISCHEN Blättchen erhalten werden kann, die sich am Licht ziemlich schnell braun färben. Das Kupfer- und Eisensaltz bilden braune, in Wasser unlösliche Niederschläge.

Bei der Behandlung von *galluss.* Baryt mit salpeters. Silber erhielt J. Löwe (2) neben einer Leim fallenden amorphen Substanz (3) bei fortgesetzten Versuchen eine der *Ellagsäure* ähnliche Substanz, von welcher jedoch zu geringe Mengen auftraten, um sie genauer prüfen zu können. Reichlichere Ausbeute an dieser Substanz bietet das mehrstündige Erhitzen von 1 Mol. Arsensäure mit 2 Mol. Gallussäure in nicht zu concentrirter Lösung. Es scheiden sich hierbei feine flimmernde Schuppen ab, die unter dem Mikroskop in Gestalt rhombischer Tafeln erscheinen. Sie liefsen sich beim Erhitzen in einem Kohlensäurestrom unter theilweiser Verkohlung sublimiren. In Kalilauge lösen sie sich unter gelber Färbung auf. Die Analyse gab die Zusammensetzung übereinstimmend mit der Formel der *Ellag-*

(1) Jahresber. f. 1861, 415. — (2) J. pr. Chem. CIII, 464; Chem. Centr. 1868, 701; Zeitschr. Chem. 1868, 608; Bull. soc. chim. [2] X, 489. — (3) Jahresber. f. 1867, 446. Dieselbe ist jedoch keine Gallusgerbsäure, wie Löwe angegeben hat. A. S.

**Anilinsäure.** *säure*  $C_{14}H_6O_8$ . Die Ausbeute war auch hierbei gering (sie betrug etwa  $\frac{1}{30}$  der angewendeten Gallussäure), doch liefs sich durch Verdampfen zur Trockne, Trocknen des Rückstandes bei  $120^\circ$  und Ausziehen mit 50procentigem Weingeist ein Rückstand gewinnen, aus dem durch Auflösen in Kalilauge, Füllen mit Kohlensäure und Zersetzung des umkrystallisirten Kalisalzes mit Salzsäure gröfsere Mengen von Ellagsäure erhalten wurden.

Das weingeistige Filtrat enthielt auch hierbei einen Leimlösung und Alkaloide fällenden Körper. In zwei Versuchen wurde aber auch ein erdig-weißser, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslicher Körper erhalten. Derselbe geht beim Erhitzen mit Salzsäure in Ellagsäure über. In Kalilauge ist er zunächst ohne Färbung löslich, doch färbt sich die Lösung bald braungelb und setzt gelbe glänzende Krystalle ab. Auch beim Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern giebt er ein Sublimat von Ellagsäure. Die wässerige Lösung giebt mit Brechstein Anfangs schwache, später stärkere Fällung, essigs. Eisenoxyd wird blau, Eienchlorid grünlich gefärbt. In Aether ist er löslich und wird beim Verdunsten wieder als erdigweiße Masse erhalten. Die Analyse stimmt mit der (sonst nicht controlirten) Formel  $C_8H_6O_8$  überein.

Löwe giebt ferner an, dafs Er Ellagsäure auch in Eichenrindenauszug nach der Gährung gefunden habe, sowie dafs der schleimige Ueberzug, der die bei der sauren Gerbung aus der Grube kommenden lohgharen Felle überkleide, wesentlich aus Ellagsäure bestehe.

**Bromalphatoluylsäure.**

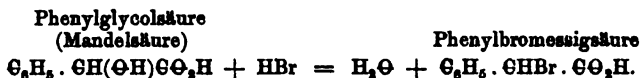
C. Glaser und B. Radziszewski (1) verwandelten die Mandelsäure in *Bromalphatoluylsäure* (Phenylbromessigsäure) durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure. Eine Lösung von Mandelsäure in rauchender Bromwasser-

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 140; Chem. Centr. 1869, 430; Instit. 1868, 13; Bull. soc. chim. [2] X, 285.

stoffsäure scheidet schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit, rasch aber beim Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 130° die neue Verbindung  $C_8H_7BrO_2$  in Gestalt von Oeltropfen ab, die allmählig krystallinisch erstarren. Durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff erhält man sie in gelben Prismen, die bei 82° schmelzen. Durch Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser geht sie in Alphatoluylsäure über, welche bekanntlich (1) auch direct aus der Mandelsäure durch Reduktionsmittel entsteht.

Bromalphatoluylsäure.

Die Umwandlung läßt sich daher in folgender Weise ausdrücken :



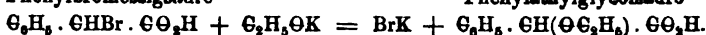
Das Brom der Phenylbromessigsäure läßt sich leicht durch Oxäthyl ersetzen. In weingeistiger Lösung mit Kalihydrat zusammengebracht findet eine lebhafte Einwirkung unter Abscheidung von Bromkalium statt und die mit wenig Salzsäure angesäuerte Lösung hinterläßt beim Verdunsten im Wasserbad und nach der Behandlung mit lauem Wasser ein gelbliches Oel. Es wird in Barytsalz übergeführt, woraus es durch Säuren in Gestalt einer zähen durchsichtigen, dem Vogelleim ähnlichen Masse gefällt wird. Diese als *Phenyläthylglycolsäure*  $C_{10}H_{13}O_3$  bezeichnete Säure krystallisirt nicht und auch ihre Salze sind im Allgemeinen amorphe Massen. Das in Wasser leicht lösliche *Barytsalz* hinterbleibt beim Verdunsten im Vacuum in Gestalt einer gummiartigen Masse. Das *Bleisalz* ist in Wasser schwer löslich und wird beim Stehen krystallinisch. Das *Silbersalz* ist ein weißer pulveriger Niederschlag. Die Bildungs- gleichung für diese Säure ist :

(1) Jahresber. f. 1865, 340.



Phenylbromessigsäure

Phenyläthylglycolsäure

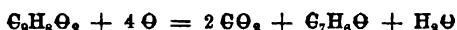


Zimmtsäure.

K. Kraut (1) hat, im Anschluß an seine frühere Arbeit über Atropin und Atropasäure (2), die Synthesen der Zimmtsäure nach Bertagnini und nach Harnitz-Harnitzky einer Revision unterzogen. Bei Einwirkung von Chloraceten auf benzoës. Salze nach Harnitz-Harnitzky (3), fand er dessen Angaben über Chloraceten vollkommen richtig, konnte aber weder aus dem Baryt-, noch aus dem Silber- oder Natronsalz selbst bei 12 stündigem Erhitzen auf 205° mit Chloraceten Zimmtsäure erhalten; die kleinen Mengen Säure, die Aether auszog, erwiesen sich stets als Benzoësäure, neben sehr kleinen Mengen eines wahrscheinlich aus Chloraceten gebildeten Productes, welches nicht isolirt wurde. Diesem Verhalten analog bildete Chloraceten auch beim Erhitzen mit essigs. Silber auf 205° keine Crotonsäure, sondern das zwischen 70 bis 116° übergehende saure Destillat lieferte mit Barytwasser nur essigs. Baryt. — Die Synthese aus Chloracetyl und Bittermandelöl nach Bertagnini (4), durch anhaltendes Erhitzen der Mischung und Ausziehen des Productes mit Ammoniakwasser, fand er bestätigt. Die Mischung, 50 Stunden auf 125 bis 140° erhitzt, bräunt sich und scheidet eine (wegen Phosphorgehalts des Acetylchlorids phosphorhaltige) weiße Kruste aus, unlöslich in Aether. Der Röhreninhalt wurde mit Aether ausgezogen und aus dem Filtrat Aether und Chloracetyl abdestillirt, der Rückstand mit Aether und Kali geschüttelt, die Aetherschicht abgehoben und aus der wässerigen Lösung mit Salzsäure die Säure abgeschieden. Beim Destilliren der entwässerten Aetherschicht entwich Salzsäure; es gingen niedrig siedende Producte vom Geruch nach Chloracetyl

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 107; Chem. Centr. 1869, 102; Bull. soc. chim. [2] X, 420. — (2) Jahresber. f. 1863, 448. — (3) Jahresber. f. 1869, 332. — (4) Jahresber. f. 1856, 473.

und dann Bittermandelöl über; aus dem braunen Rück- Zimmtsäure.  
 stande nahm Kalilauge Zimmtsäure auf. Es scheint sich  
 also eine Verbindung von Chloracetyl mit Bittermandelöl  
 gebildet zu haben, welche durch kalte Kalilauge nicht oder  
 nur sehr langsam zersetzt wird und beim Destilliren zum  
 Theil in ihre Bestandtheile zerfällt, zum Theil in Zimmt-  
 säure übergeht. Die aus den alkalischen Lösungen mit Salz-  
 säure ausgefällte und mit Aether ausgezogene Säure wurde in  
 das Kalksalz verwandelt, dessen Zusammensetzung  $C_9H_7CaO_2$   
 $+ 1\frac{1}{2} H_2O$  und Löslichkeit (1 Th. in 601,2 Th. Wasser von  
 17°, 5) mit der Zusammensetzung und Löslichkeit (1 Th.  
 in 608 Th. von 13°) des zimmts. Kalkes aus Perubalsam  
 übereinstimmten. Eben so stimmt die abgeschiedene Säure  
 im Verhalten gegen Chromsäure, Schmelzpunkt (132°, 6  
 bis 132°, 8) und Krystallform mit der Zimmtsäure überein.  
 — Bei Oxydation von Zimmtsäure mit einer Lösung, die  
 Schwefelsäure und 4 pC. doppeltchroms. Kali enthielt, er-  
 hielt Er 59,63 pC. Kohlensäure; die Gleichung :



verlangt 59,46 pC. Die aus Chloracetyl und Bittermandelöl  
 erhaltene Zimmtsäure verhielt sich gegen Chromsäure wie  
 die gewöhnliche; die Angabe Chiozza's, schmelzendes  
 Kalihydrat zerlege die Zimmtsäure in Benzoëssäure und  
 Essigsäure, fand Kraut bestätigt, doch bildete sich zu-  
 gleich eine kleine Menge einer schwer löslichen, fast amor-  
 phen Säure, welche beim Erhitzen verkohlte.

K. Kraut (1) veröffentlich, neue Untersuchungen über Atropensäure  
und Tropa-  
säure.  
 die sauren Spaltungsproducte des *Atropins*. Die Zer-  
 setzung des Atropins in Tropin und Tropasäure läßt sich  
 erreichen, wenn man Barytwasser von 58° anwendet, die  
 Lösung acht Tage stehen läßt und von Zeit zu Zeit auf  
 die angegebene Temperatur erwärmt. Es bildet sich hier-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 286; Chem. Centr. 1869, 174;  
 Zeitschr. Chem. 1869, 146; Bull. soc. chim. [2] XI, 492.

Atropasäure  
und Tropasäure.

bei nur sehr wenig Atropasäure. Beim Erhitzen von Atropin mit Barytkrystallen und weniger Wasser, als zur Lösung nothwendig, auf  $125^{\circ}$ , bildet sich etwas Isatropasäure. Diese ist, wie die Tropasäure, unlöslich in Benzol und kann durch Auskochen mit Wasser leicht von Tropasäure befreit werden. Atropasäure wird selbst durch anhaltendes Erhitzen mit Baryt auf  $140^{\circ}$  und  $160^{\circ}$  nicht in Isatropasäure verwandelt.

Käufliches Atropin löst sich bisweilen nicht ganz in kochendem Barytwasser, sondern scheidet Oeltropfen aus, die beim Erkalten harzartig gestehen. Sie sind eine *Base*  $C_{18}NH_{25}O_4$ , die aus der salzs. Lösung durch Platinchlorid gefällt wird. Das Platindoppelsalz scheidet sich aus der Lösung in kochendem Wasser als hellgelber feinschuppiger Niederschlag aus. — Die früher (1) als atropas. Kalk beschriebenen Tafeln sind tropas. Kalk. Die genaue Winkelmessung von  $OP : (P\infty)$  ergab  $100^{\circ}39'$ . Der Wasserverlust beim Trocknen erreicht nie völlig die 4 Mol. Wasser entsprechende Menge (16,3 pC.), es scheint ein ähnliches, wasserärmeres Salz zu existiren. Außerdem wurden noch Nadeln eines wasserfreien Salzes erhalten, sowie Nadeln und Krystallkrusten von schwankendem Wassergehalt. Der tropas. Kalk kann ohne Veränderung 2 bis 3 Stunden lang im Wasserstoffstrome auf  $200^{\circ}$  erhitzt werden, verliert aber, wie auch das Barytsalz, bei sehr langem 100stündigem Erhitzen auf  $100^{\circ}$  langsam an Gewicht, wobei sich vermuthlich eine condensirte Säure bildet. Bei  $220^{\circ}$  erfolgt rasche Zersetzung in neutrale Oeltropfen von Bittermandelgeruch, kohlen., atropas. und isatropas. Kalk. — Läßt man eine Lösung von Atropin in rauchender Salzsäure 8 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so entzieht Aether der Lösung Tropasäure, ohne daß andere Säuren nachweisbar sind, woraus hervorgeht, daß

(1) Jahresber. f. 1865, 450.

die in höherer Temperatur gebildeten Säuren, Atropa- und Isatropasäure, Zersetzungsproducte der Tropasäure sind. Erhitzt man dagegen Atropin 10 Stunden mit rauchender Salzsäure auf 100° und zieht mit Aether aus, so bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers ein halbfester Kuchen, der durch Behandeln mit Benzol in die unlösliche Tropasäure und in einen löslichen Antheil zerfällt. Kocht man nach dem Verdunsten des Benzols den amorphen Rückstand mit Wasser, so gehen nur kleine Mengen Säure in Lösung, die Hauptmenge bleibt ein amorphes gelbes Harz, das sich in Weingeist, Aether und kohlen. Alkalien löst und aus letzteren durch Salpetersäure unverändert abgeschieden wird. Diese amorphe Säure ist der Atropa- und Isatropasäure gleich zusammengesetzt, ohne daß man jedoch diese daraus abscheiden könnte. Durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser erhält man daraus körnigen isatropas. Baryt; auch geht sie bei langem Stehen unter Wasser in die krystallinische, in Benzol und wasserfreiem Aether unlösliche Isatropasäure über.

Atropasäure  
und Tropasäure.

K. Kraut (1) theilt in einer weiteren Abhandlung Seine Versuche zur Ermittlung der Constitution der *Atropasäure* mit. Die Atropasäure zerfällt bei der Oxydation mit doppelt-chroms. Kali, wie die Zimmtsäure, in Kohlensäure und Benzoëssäure. Mit schmelzendem Kalihydrat bildet sie *Ameisensäure* und *Alphatoluylsäure*, welche mit der von Strecker aus Vulpinsäure erhaltenen identisch ist. Beim Erhitzen von Atropasäure mit rauchender Salzsäure bildet sich eine chlorhaltige Säure, durch deren Zersetzung beim Kochen mit kohlen. Kali Isatropasäure erhalten wird. Atropasäure nimmt beim Behandeln mit Natriumamalgam in wässriger Lösung 2 Atome Wasserstoff auf, unter Bildung einer unkrystallisirbaren ölrartigen von der Homotoluylsäure verschiedenen Säure, die Kraut als *Bla-*

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 242; Zeitschr. Chem. 1869, 149; Bull. soc. chim. [2] XI, 491.

Atropasäure  
und Tropa-  
säure.

*stophenylpropionsäure* bezeichnet. Ihre Zusammensetzung wurde der Formel  $C_9H_{10}O_2$  entsprechend gefunden; ihr *Kalksalz* ist sehr leicht löslich, das *Silbersalz* krystallisirt aus kochendem Wasser in Schuppen und enthält 1 Atom Silber auf 9 At. G. Kraut gelangt hierauf durch Discussion der für die Säuren  $C_9H_8O_2$  denkbaren Constitutionen zu der Ansicht, daß die Atropasäure die Structur  $GH - GH(C_6H_5) - CO_2H$  habe; die Isatropasäure (1) dagegen, welche mit Natriumamalgam behandelt keinen Wasserstoff aufnimmt, Jodwasserstoffsäure von 1,625 spec. Gew. nicht wesentlich verändert und Brom nicht mit derselben Leichtigkeit wie die Atropasäure aufnimmt, habe die Structur  $CH_2 - C(C_6H_5) - CO_2H$ . Die Isatropasäure und die amorphe isomere Säure könnten jedoch eben so gut condensirte Säuren sein. Für die Tropasäure ist hiernach die Structur  $CH_2(OH) - GH(C_6H_5) - CO_2H$  gegeben, wonach sie als Phenylfleichmilchsäure bezeichnet werden kann.

Cinnamein.

Ueber die chemische Natur des neutralen Bestandtheils des Perubalsams weichen die Ansichten der Chemiker wesentlich von einander ab. Fremy trennte denselben in einen flüssigen Theil (Cinnamein) und einen krystallinischen Theil (Metacinnamein). Beide wurden von E. Kopp (2) für zwei Modificationen von Styracin erklärt und das durch Verseifung mit Kali daraus dargestellte sogenannte Peruvin für Zimmtsäurealkohol gehalten. Strecker (3) hat zuerst den flüssigen Theil für Zimmtsäure-Benzyläther und das Peruvin für Benzylalkohol, das Metacinnamein aber für Styracin erklärt, eine Ansicht, zu der Kraut (4) später ebenfalls gelangte.

(1) Die Isatropasäure bildet nach Kraut's Mittheilung der Beobachtung von Guthe mikroskopische monokline Krystalle, Combinationen von Säule und Basis; die Winkel der Basis betragen annähernd  $88^{\circ},6$  und  $92^{\circ}$ ; durch die geringe Ausdehnung der Säule erscheint der Habitus tafelförmig. — (2) Jahresber. f. 1849, 450. — (3) Lehrb. d. org. Chem., zweite Aufl., 1856, S. 456. — (4) Jahresber. f. 1858, 445.

M. Delafontaine (1) hat die Untersuchung des Cinnamöls. Perubalsams wieder aufgenommen und gelangte ebenfalls zu dem Resultat, daß der neutrale Körper darin eine Mischung von Zimmtsäure-Benzyläther und Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin) sei. Er behandelte Perubalsam mit möglichst wenig wässriger Kalilauge, versetzte mit Wasser und nahm mit einer Pipette das Oel ab. Es ist nicht unzersetzt destillirbar; beim Erhitzen kocht es zuerst bei 305°, hinterläßt aber einen reichlichen harzartigen Rückstand. Bei rascher Destillation geht mehr unzersetzt über, als bei langsamer, wobei Zimmtsäure, aber auch gasförmige Kohlenwasserstoffe und ein öliges Destillat auftreten, das bei der Destillation von 200 bis 310° ohne constanten Siedepunkt übergeht.

Beim Verseifen des nicht destillirten Oels mit der kleinsten Menge von Kalihydrat erhielt Delafontaine zimmts. Kali und auf Zusatz von Wasser schied sich ein Oel ab, das bei der fractionirten Destillation in *Benzylalkohol* (bei 205° siedend) und *Zimmtalkohol* (bei 222° siedend) zerlegt werden konnte. Letzterer wurde nicht in fester Form, sondern nur als Flüssigkeit erhalten (was stets durch selbst geringe Verunreinigungen bewirkt wird). Außerdem traten noch andere weniger flüchtige Producte in geringer Menge auf.

In gleicher Weise verhielten sich Proben von Cinnamöln, die Plantamour vor 30 Jahren dargestellt hatte. Es hatte sich zum Theil aus ihnen krystallisirtes Styracin abgeschieden. Durch Verseifen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge und Destillation nach Zufügen von wenig Wasser erhielt Delafontaine auch *Toluol*, welches bekanntlich aus Benzylalkohol durch Einwirkung von concentrirter Kalilauge entsteht.

(1) N. Arch. ph. nat. XXXIII, 311; Zeitschr. Chem. 1869, 156; Chem. Centr. 1869, 901.

Zimmtsäure-  
benzyläther.

E. Grimaux (1) hat den *Zimmtsäurebenzyläther*  $\left. \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{C}_9\text{H}_7\text{O} \end{matrix} \right\} \Theta$  aus Benzylchlorid und zimmts. Natron dargestellt. Ein Gemenge von Alkohol, Benzylchlorid und trockenem zimmts. Natron wird in einer Retorte mit umgekehrtem Kühler gekocht, bis sich beim Abkühlen kein zimmts. Natron mehr absetzt. Da das zimmts. Natron in Alkohol nur wenig löslich ist, darf man nur mit kleinen Portionen arbeiten und erst neue Mengen zusetzen, wenn die anderen verschwunden sind. Der Alkohol wird abdestillirt, Wasser zugegeben und die abgeschiedene teigige Masse zur Entfernung von Zimmtsäure mit einem Alkali gewaschen; man zieht hierauf mit Aether aus, trocknet über Chlorcalcium, verjagt den Aether und destillirt den öligen Rückstand im Vacuum. Zuerst geht gegen 100° eine leichte helle Flüssigkeit über, dann steigt das Thermometer rasch und man erhält bei 225 bis 235° den Zimmtsäurebenzyläther als eine dicke ölige Flüssigkeit, die in Eis nach mehreren Stunden erstarrt. Er krystallisirt aus einer Lösung in Alkohol in der Kälte in kleinen glänzenden weißen Prismen von angenehm aromatischem Geruch. Ein Theil zersetzt sich schon bei der Darstellung, wenn die Einwirkung zu lange dauert, eben so wird in geschlossenen Gefäßen (bei 150°) nur sehr wenig Zimmtsäurebenzyläther erhalten. Außerdem bildet sich eine Flüssigkeit, die im Vacuum gegen 100°, bei gewöhnlichem Druck zwischen 180 bis 184° übergeht, ein Gemenge von Benzylalkohol und Benzylchlorid. — Der Zimmtsäurebenzyläther schmilzt bei 39° und kann bei ungefähr 0° stundenlang flüssig bleiben, erstarrt dann aber zu einer strahligen wachsartigen Masse. Er zersetzt sich gegen 350°, wobei er Zimmtsäure und ölige Producte liefert. Er ist sehr löslich

(1) Compt. rend. LXVII, 1049; N. Arch. ph. nat. XXXIV, 97; Zeitschr. Chem. 1869, 157; Chem. Centr. 1869, 903; J. pr. Chem. CVII, 127.

in Alkohol und Aether, aus letzterem scheidet er sich beim freiwilligen Verdunsten in Oeltröpfchen ab, die allmählig erstarren. Er wird durch alkoholische Kalilauge leicht schon in der Kälte, noch rascher beim Erhitzen zersetzt. — **Grimaux** vermuthet, **Fremy's** (1) *Metacinnamein*, durch starke Abkühlung des flüssigen Cinnameins erhalten, sei nur reiner Zimmtsäurebenzyläther und nicht Styracin gewesen, was nach **Delafontaine's** Untersuchungen doch wahrscheinlicher ist.

Zimmtsäure-  
benzyläther.

**C. Glaser** (2) hat als *Phenylpropionsäure* eine neue Säure beschrieben, welche zu der Zimmtsäure in derselben Beziehung steht, wie die *Stearolsäure* zur Stearinsäure. Er stellte dieselbe nach zwei Methoden dar. Die  $\alpha$ -*Bromzimtsäure* (3)  $C_9H_7BrO_2$  verliert beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung 1 Mol. Bromwasserstoff und geht in *Phenylpropionsäure*  $C_9H_8O_2$  über. Man verdampft im Wasserbad, löst den Rückstand in Wasser und fällt durch Salzsäure die Phenylpropionsäure aus. Nach dem zweiten Verfahren wird sie durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Kohlensäure aus dem bei der Verwandlung von Phenylbibrompropionsäure in Phenylbrommilchsäure entstehenden Oel (nach **Erlenmeyer** (4) *Monobromstyrol*) erhalten.

Phenylpro-  
pionsäure.

Dieses Oel wurde mit dem dreifachen Gewicht wasserfreien Aethers versetzt, die nöthige Menge Natrium in Scheiben geschnitten zugegeben und ein mäßiger Strom trockener Kohlensäure durchgeleitet: die nach beendigter Einwirkung entstandene Masse wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen und nachdem an feuchter Luft das noch vorhandene Natrium sich oxydirt hatte, das in Wasser gelöste Natronsalz durch Salzsäure zersetzt.

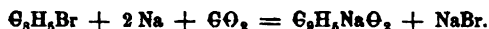
Die Entstehung der Phenylpropionsäure aus dem bromhaltigen Oel erklärt sich einfach nur in der Voraussetzung,

(1) **Berzelius' Jahresber.** XX, 404; **Ann. Chem. Pharm.** XXX, 335. — (2) **Zeitschr. Chem.** 1868, 338; **Bull. soc. chim.** [2] X, 283; **Chem. Centr.** 1869, 428. — (3) **Jahresber. f.** 1866, 368. — (4) **Jahresber. f.** 1864, 358.



Phenylpro-  
piolsäure.

dafs dieses die Formel  $C_8H_5Br$  besitze, also *Bromacetenylbenzol* sei; man hat dann:



Die Phenylpropionsäure krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff oder Wasser in langen weissen seideglänzenden Nadeln, die bei 136 bis 137° schmelzen und schon hierbei sublimiren. Beim Erwärmen mit Wasser schmilzt sie schon bei 80° und löst sich hierauf; auch in Aether und namentlich in Weingeist ist sie leicht löslich. Das Barytsalz  $(C_8H_5O_2)_2Ba$  krystallisirt je nach der Temperatur mit verschiedenem Wassergehalt; mit 3 Mol. Wasser bildet es breite Blätter, mit 2 Mol. Wasser zu Büscheln vereinigte Nadeln und mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser schöne quadratische Tafeln. Das Kalisalz ist sehr leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten als krystallinische Masse. Das Silbersalz  $C_8H_5AgO_2$  ist ein schwerlöslicher Niederschlag. Bleisalze geben mit dem Kalisalz einen amorphen weissen, Kupfer-salze einen krystallinischen blauen, Eisenchlorid einen gelben Niederschlag.

Die Säure nimmt, ohne Bromwasserstoff abzuscheiden, 2 Mol. Brom (4 Br) auf und verwandelt sich in ein gelbes, an der Luft krystallinisch erstarrendes Oel. Durch Behandlung mit Natriumamalgam verwandelt sie sich in wässriger Lösung in *Phenylpropionsäure*. Das Barytsalz fängt schon bei 115° sich zu zersetzen an und bei der Destillation geht *Acetenylbenzol* (vgl. S. 409) über.

Campher-  
säure.

E. A. Bourgoin (1) untersuchte, im Anschluß an Seine früheren Versuche (2), das Verhalten der *Camphersäure* zu dem electrischen Strom. Das neutrale camphers. Kali entwickelt bei der Electrolyse nur wenig Gas; am positiven Pol wird die Lösung stark sauer und es scheidet sich etwas Sauerstoffgas, nebst Kohlensäure und namentlich Kohlenoxyd ab, am negativen Pol sammelt sich das

(1) J. pharm. [4] VIII, 169. — (2) Jahresber. f. 1867, 381.

Alkali und Wasserstoffgas entweicht. Bei überschüssigem Kali wirkt der electriche Strom in ganz gleicher Weise, nur viel kräftiger ein. Die Lösung der freien Camphersäure (1) leitet den electriche Strom schlecht; es findet nur eine schwache Gasentwicklung statt und am positiven Pol entwickelt sich nur Sauerstoff, am negativen Wasserstoff. Die Säure concentrirt sich dabei am positiven Pol und scheidet sich zuletzt krystallinisch ab.

Camphersäure.

J. Duvernoy (2) hat die *Pimarsäure* (aus Galipot dargestellt) einer wiederholten Untersuchung unterworfen und sie namentlich auch mit der Sylvinsäure des Colophoniums verglichen. Er bestätigte die Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  für erstere Säure, fand ihren Schmelzpunkt bei  $149^\circ$ ; der Siedepunkt liegt über  $320^\circ$ . Duvernoy fand, im Widerspruch mit Laurent's Angaben, daß die Metallsalze der Säure im Allgemeinen krystallisirbar sind. Das *Natronsalt*  $C_{20}H_{28}NaO_2 + 4H_2O$  wird aus der Lösung der Säure in überschüssiger sehr verdünnter Natronlauge beim Erkalten in schönen perlglänzenden Blättchen krystallisirt erhalten. Aus der Lösung der Säure in heißer alkoholischer Kalilauge scheidet sich beim Erkalten ein *saures Salz*  $C_{20}H_{28}KO_2 + 2C_{20}H_{30}O_2$  in wasserfreien Krystallen ab, die bei  $121^\circ$  schmelzen. Aus Pimarsäure und wässerigem Ammoniak erhält man ein charakteristisches, in langen seidenglänzenden Nadeln krystallisirtes *Salz*, das nach dem Trocknen an der Luft die Zusammensetzung  $C_{20}H_{28}(NH_4)O_2 + C_{20}H_{30}O_2$  hat. Es ist in Wasser löslich, wird aber durch viel Wasser zersetzt. Auch das *Bleisalz* läßt sich aus Aether krystallisirt erhalten. Das *Silbersalz* giebt bei der Behandlung mit Aethyljodid und Aether eine harzartige gelbe Masse, woraus sich durch Kalilauge wieder unveränderte Pimarsäure erhalten läßt. Durch Phosphorchlorid

Pimarsäure.

(1) 100 Th. Wasser lösen nach Bourgoïn bei  $12^\circ$  nur 0,825 Grm. Säure auf. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 148; Zeitschr. Chem. 1869, 303; Bull. soc. chim. [2] XI, 493.

**Pimarsäure.** wird die Pimarsäure unter Entwicklung von Salzsäuregas in eine gelbrothe ölige Flüssigkeit verwandelt, die durch Wasser wieder Pimarsäure abscheidet, aber nicht unzersetzt flüchtig ist.

Leitet man einen Strom von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Pimarsäure, so färbt sie sich unter Wärmeentwicklung braun und scheidet plötzlich einen krystallinischen Niederschlag ab. Die so erhaltene *Modification* der Pimarsäure schmilzt bei  $143^{\circ}$ , zeigt unter dem Mikroskop die Gestalt abgestumpfter Dreiecke und löst sich in Ammoniak unter Bildung einer Gallerte. Bei der Destillation der Pimarsäure im Vacuum erhielt Duvernoy ein gelbes sprödes Harz, aus dessen weingeistiger Lösung sich kleine Krystalle abschieden. Es schmilzt bei  $129^{\circ}$ . Das Ammoniaksalz der Säure bildet eine Gallerte.

Duvernoy stellte auch die Sylvinsäure aus Colophonium dar, fand ihren Schmelzpunkt bei  $129^{\circ}$ ; sie gab mit Ammoniak, wie obige modificirte Säuren, eine Gallerte. Er ist demnach der Ansicht, daß die Sylvinsäure identisch sei mit der modificirten Pimarsäure. Er hält hiernach Pimarsäure und Sylvinsäure für isomer und verwirft die Formel der mit letzterer Säure identischen sogenannten Abietinsäure Maly's (1)  $C_{44}H_{64}O_5$ .

**Carbonaphtholensäure.**

A. Eller (2) hat aus Naphtol durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure eine als *Carbonaphtholsäure* bezeichnete Säure erhalten. Das hierzu verwendete Naphtol (3) wurde nach einem neuen Verfahren, nämlich durch Erhitzen von rohem *naphthalinsulfos. Blei* mit Kalihydrat (entweder im Oelbad bei  $200^{\circ}$  oder directem Erhitzen in einer Schale) dargestellt. Die Reinigung geschieht zweck-

(1) Jahresber. f. 1861, 389; f. 1863, 402; f. 1864, 408. Erwiderung von Maly (Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 244), von Strecker (Ann. Chem. Pharm. CL, 131). — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 165, 248; Zeitschr. Chem. 1869, 184. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 342; f. 1866, 460.

mäßig durch Ueberdestilliren mit Wasserdämpfen und Umkrystallisiren aus heißem Wasser. Sein Schmelzpunkt lag bei 92°.

Carbo-  
naphtholsäure.

Das Gemenge von Naphtol mit 2 Aeq. Natrium erhitzt sich beim Ueberleiten trockener Kohlensäure und verwandelt sich zuletzt beim Erhitzen im Wasserbad fast vollständig in carbonaphtols. Natron. Durch Auflösen in Wasser, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Aether und Weingeist wird die *Carbonaphtolsäure*  $C_{11}H_8O_2$  in kleinen sternförmig gruppirten farblosen Nadeln erhalten, die bei 186 bis 188° unter Bräunung schmelzen. In kaltem Wasser ist sie sehr wenig, in kochendem Wasser nicht viel leichter löslich, reichlich in Aether, Weingeist und Benzol. Auch die Salze der Säure sind in Wasser meistens schwer löslich. Das *Kalisalz* krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln. Kupfer-, Blei- und Silbersalz werden als amorphe Niederschläge erhalten. Eisenchlorid färbt die Lösung des Kalisalzes intensiv blau, Eisenoxydulsalze geben erst nach längerer Zeit eine violette Färbung.

P. de Clermont (1) unterwarf, anknüpfend an die Angabe Chancel's (2), daß das äthersulfokohlens. Kali beim Erhitzen sich in Fünffach-Schwefelkalium und *Schwefelallyl* spalte, das entsprechende Natronsalz der Einwirkung der Hitze. Zuerst ging Schwefelkohlenstoff über, dann höher siedende geschwefelte Producte, die jedoch bei der Rectification sämmtlich unter 100° übergingen, während Schwefelallyl erst bei 140° siedet. Durch Fractionirung wurde ein bei 95 bis 100° übergehendes Product erhalten, das 48,34 C und 10,56 H, und ein zweites, bei 71 bis 75° siedend, das 43,64 C und 6,01 H enthielt.

Äthersulfo-  
kohlensäure.

C. Bender (3) hat das Verhalten des Kohlenoxysulfids gegen alkoholische Kalilauge untersucht. Leitet man

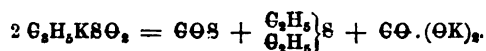
Kohlens.  
Schwefel-  
äthylkalium.

(1) Compt. rend. LXVII, 1259; Zeitschr. Chem. 1869, 185. —

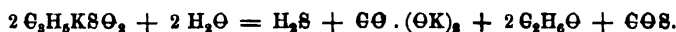
(2) Jahresber. f. 1851, 513. — (3) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 137; Chem. Centr. 1869, 212; Zeitschr. Chem. 1869, 302; Bull. soc. chim. [2] XI, 256.

Kohlens.  
Schwefel-  
äthylkalium.

dieses Gas in eine concentrirte Auflösung von Kalihydrat in Weingeist, so wird es vollständig absorbiert und die Flüssigkeit erstarrt allmählig zu einem Krystallbrei. Durch Umkrystallisiren aus lauwarmem Weingeist erhält man weiß nadelförmige, dem xanthogens. Kali ähnliche Krystalle von der Formel  $C_2H_5KSO_2$ . Die Verbindung ist mit dem von Debus (1) als *kohlens. Schwefeläthylkalium* bezeichneten Salz identisch. Nach Bender zerfällt es schon bei 100°, vollständig bei 170°, unter Hinterlassung von kohlens. Kali in Kohlenoxysulfid und Einfach-Schwefeläthyl :



Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Entwicklung von Kohlenoxysulfid; die Lösung enthält theils kohlens. Kali, theils Schwefelalkali, so daß man folgende Zersetzungsgleichung annehmen kann :



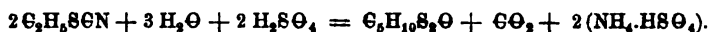
Bender hebt hervor, daß die Bildung und Zersetzung dieses Salzes die Constitution desselben nicht sicher feststelle, indem offenbar Schwefel und Sauerstoff sehr leicht ihre Plätze wechseln.

Carbonyldi-  
sulfidiäthyl.

R. Schmitt und L. Glutz (2) haben eine dem Xanthogensäure-Aethyläther isomere Verbindung, welche sie als *Carbonyldisulfodiäthyl* bezeichnen, dargestellt. Sie vermischten 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. Schwefelcyanäthyl (etwa 10 Grm.) in einem größeren Kolben, wobei unter mäßiger Erhitzung eine ruhige Entwicklung von Kohlensäure stattfindet. Bei größeren Mengen kann die Einwirkung explosionsartig verlaufen. Zuletzt wurde im Wasserbad erhitzt und, sobald schweflige Säure auftrat, Wasser zugesetzt. Die milchige Flüssigkeit gab

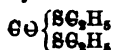
(1) Jahresber. f. 1850, 461. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 166; Zeitschr. Chem. 1868, 723; Chem. Centr. 1868, 572; Bull. soc. chim. [2] XII, 47.

bei der Destillation ein in Wasser untersinkendes Oel, welches nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 196 bis 197° unzersetzt kochte und bei 23° ein spec. Gew. von 1,084 besaß. Es ist fast wasserhell, stark lichtbrechend, von knoblauchartigem Geruch, leicht löslich in Weingeist, Aether und concentrirter Schwefelsäure. Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $C_6H_{10}S_2O$ , wonach seine Bildung nach folgender Gleichung erfolgt:

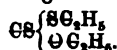


Von dem Xanthogensäureäther unterscheidet sich diese Verbindung hauptsächlich durch ihr chemisches Verhalten. Alkoholische Kalilauge zerlegt sie in Kohlensäure und Mercaptan. Mit weingeistigem Ammoniak liefert sie Harnstoff und Mercaptan. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° zerfällt sie in Kohlensäure und Mercaptan, während der Xanthogensäureäther, wie Schmitt und Glutz fanden, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Mercaptan und Alkohol giebt. Während demnach die neue Verbindung *sämmtlichen* Schwefel bei ihrer Zersetzung als Mercaptan abscheidet, tritt bei dem Xanthogensäureäther stets nur die  *Hälfte* des Schwefels als Mercaptan aus. Schmitt und Glutz geben daher diesen Körpern folgende Constitutionsformeln:

Carbonyldisulfodiäthyl



Xanthogens. Aether



*Schwefelcyanmethyl* liefert bei gleicher Behandlung eine bei 169° siedende ähnliche Verbindung, *Schwefelcyanamyl* in gleicher Weise ein *Carbonyldisulfodiamyl*, als ein bei 281° siedendes Oel.

Nach A. Engelhardt, P. Latschinoff und S. Malyscheff (1) war Cloëz' (2) Thiobenzoësäure vermuthlich Benzoylbisulfid (s. unten), wenigstens erhielten

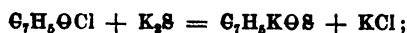
Carbonyldisulfodiäthyl.

Thiobenzoësäure.

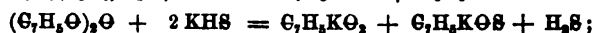
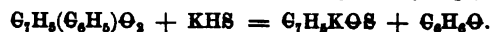
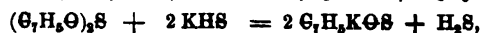
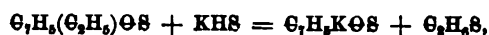
(1) Zeitschr. Chem. 1868, 353. — (2) Jahresber. f. 1860, 298.

Thiobenzo-  
säure.

Sie die Thiobenzoësäure stets als gänzlich hiervon verschiedene Säure aus dem nach Cloëz dargestellten Kalisalze. — Die *Thiobenzoësäure*  $C_7H_5OS$  bildet sich bei der Einwirkung des Benzoylchlorids auf Einfach-Schwefelkalium :



beim Kochen des thiobenzoës. Aethyls und Amyls, des Thiobenzoësäureanhydrids, des benzoës. Phenyls und des Benzoësäureanhydrids mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium :



beim Erwärmen von Thiobenzoësäureanhydrid mit einer alkoholischen Lösung von Kali oder wässerigem Ammoniak; beim Erwärmen von Benzoylbisulfid mit einer alkoholischen Lösung von Kalilauge und Kaliumsulfhydrat. Eine kochende alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat ist ohne Wirkung auf benzoës. Aethyl und Benzamid. Man erhält stets hierbei dieselbe Thiobenzoësäure. Sie fällt als schwefelgelbes Oel beim Zusammenbringen einer wässrigen Lösung des Kalisalzes mit Salzsäure. In Schnee gestellt, erstarrt das Oel zu einer weissen strahlig-krySTALLINISCHEN Masse, die mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet die reine Säure darstellt. Die Thiobenzoësäure schmilzt bei ungefähr  $24^\circ$ ; sie hat einen specifischen schwefeligen Geruch. An der Luft verflüchtigt sich die Säure ein wenig, vielleicht unter theilweiser Zersetzung; sie kann mit den Wasserdämpfen destillirt werden und zersetzt sich bei trockener Destillation unter Bildung von Benzoësäure und anderen Producten. Sie löst sich in allen Verhältnissen in Aether und Schwefelkohlenstoff, krystallisirt jedoch selbst aus concentrirter Lösung, auch in Schnee und Kochsalz, nicht wieder aus. Lässt man die Lösung an der Luft stehen, so erhält man beim freiwilli-

gen Verdunsten des Lösungsmittels ein gelbliches Oel, aus dem sich nach einiger Zeit Krystalle von *Benzoylbisulfid*  $(C_7H_5O)_2S_2$  absetzen. Die Säure ist sehr leicht löslich in Alkohol. Beim Erwärmen mit Salpetersäure zersetzt sie sich unter Bildung von Benzoylbisulfid und Benzoëssäure. Die Thiobenzoëssäure löst sich in Barytwasser und kohlens. Natron, in letzterem unter Entwicklung von Kohlensäure. Sie löst sich in wässerigem Ammoniak, beim Eindampfen dieser Lösung auf dem Wasserbade zersetzt sich das Ammoniaksalz theilweise unter Bildung von Schwefelammonium. — Das *thiobenzoës. Kali*  $C_7H_5KOS$  wurde theils durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Schwefelkalium, theils aus thiobenzoës. Aethyl (nach T ü t t s c h e f f (1) dargestellt) durch Kaliumsulfhydrat erhalten. Es ist in beiden Fällen durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein zu erhalten. Letztere Methode liefert die theoretische Ausbeute. Das Kalisalz ist sehr leicht löslich in Wasser; es löst sich leicht in heißem absolutem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten in schönen durchsichtigen, etwas gelblich gefärbten Tafeln und Prismen. Setzt man zu der wässerigen Lösung des Salzes eine Lösung von Jod in Jodkalium, so fällt Benzoylbisulfid nieder und die Jodlösung entfärbt sich:  $2(C_7H_5KOS) + 2J = 2JK + (C_7H_5O)_2S_2$ . Kupfervitriollösung bringt einen grünlich-gelben Niederschlag hervor, der mit überschüssigem Kupfervitriol nach einiger Zeit eine lebhaft rothe Farbe annimmt und an Schwefelkohlenstoff Benzoylbisulfid abgibt. Die wässrige Lösung des Kalisalzes giebt mit Eisenchlorid einen violettbraunen Niederschlag, der beim Erwärmen gelb wird; eine alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid vorübergehend violettbraun gefärbt, bald scheidet sich aber ein weißer Niederschlag von reinem Benzoylbisulfid ab und das Eisenchlorid wird zu Eisenchlorür reducirt. Mit essigs. Blei

(1) Jahresber. f. 1863, 483.



Thiobenzo-  
säure.

erhält man das *Bleisalz*  $C_7H_5PbOS$  als weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Es löst sich ein wenig in kochendem Schwefelkohlenstoff und scheidet sich beim Erkalten in kleinen feinen Nadeln ab; beim Erwärmen wird das Salz schwarz, unter Bildung von Schwefelblei. Analog wird das *Silbersalz*  $C_7H_5AgOS$  als gelblichweisser Niederschlag erhalten. Es ist unlöslich in Wasser und zersetzt sich beim Kochen damit sehr wenig. Mischt man jedoch eine wässrige Lösung des Kalisalzes mit einem Ueberschuss von salpeters. Silber und kocht die Lösung mit dem Niederschlag, so wird der Niederschlag bald schwarz, unter Bildung von Schwefelsilber und Benzoësäure. Das *Natronsalz*, durch Auflösen von Thiobenzoësäure in kohlen. Natron unter Kohlensäureentwicklung erhalten, ist sehr leicht löslich in Alkohol und scheidet sich beim Verdampfen als undeutlich krystallinische Masse aus. Das *Barytsalz*, durch Auflösen der Säure in Barytwasser erhalten, ist sehr leicht löslich in Alkohol und scheidet sich beim Verdampfen in Blättchen aus, die leicht ihr Krystallwasser verlieren und bei  $120^\circ$  getrocknet die Zusammensetzung  $C_7H_5BaOS$  besitzen. Der *Aethyläther*  $C_7H_5(C_2H_5)OS$ , schon von Tüttscheff (1) erhalten, ist eine durchsichtige öartige farblose Flüssigkeit, deren Geruch zugeich an Benzoëäther und Mercaptan erinnert. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol; siedet bei  $243^\circ$ . Er kann auch durch Kochen des thiobenzoës. Silbers mit Jodäthyl erhalten werden. Leitet man dagegen Salzsäure in eine alkoholische Lösung des Kalisalzes, so erhält man unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Benzoëäther. Der Thiobenzoësäureäther entwickelt, mit Kalihydrat oder Kaliumsulfhydrat gekocht, Mercaptan, unter Bildung von benzoës. oder thio-benzoës. Kali. Bei der Oxydation mit Salpetersäure bildet sich, je nach der Stärke der Salpetersäure, Benzoësäure

(1) Jahresber. f. 1863, 483.

oder Nitrobenzoësäure und Aethylsulfosäure  $C_2H_5SO_3H$ . — Den *Thiobenzoësäureamyläther* erhält man unter Salzsäureentwicklung in der theoretischen Menge beim Erwärmen von Amylmercaptan und Benzoylchlorid. Er ist eine öartige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit, die unter theilweiser Zersetzung gegen  $271^\circ$  siedet. Beim Kochen mit Kaliumsulfhydrat liefert er Amylmercaptan und thiobenzoës. Kali. Bei der Oxydation mit Salpetersäure bildet sich Benzoësäure oder Nitrobenzoësäure und Amylsulfosäure  $C_5H_{11}SO_3H$ .

Thiobenzoësäure.

Das *Thiobenzoësäureanhydrid* (Benzoylsulfid)  $(C_7H_5O)_2S$  wird unter Wärmeentwicklung, neben Chlorkalium, durch Einwirkung von Thiobenzoësäureanhydrid auf Benzoylchlorid erhalten. Das erhaltene Product wird mit Wasser und kohlen. Natron behandelt, wobei ein in Aether lösliches Oel bleibt. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung scheidet sich das Anhydrid als öartige, in der Kälte krystallinisch erstarrende Flüssigkeit ab. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man die Verbindung rein. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Aus ätherischer Lösung, beim Verdampfen in der Kälte scheidet es sich in grossen prismatischen Krystallen von wachsartigem Glanze ab. Es schmilzt bei  $48^\circ$ ; bei trockener Destillation zersetzt es sich unter Hinterlassung von Kohle und Bildung verschiedener öartiger und krystallinischer Producte. Das Anhydrid löst sich beim Erwärmen leicht in wässrigem Ammoniak, unter Bildung von Benzamid und thiobenzoës. Ammoniak. Es löst sich in einer alkoholischen Kalilösung unter Bildung von Benzoësäure und Thiobenzoësäure, in einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat unter Bildung von Thiobenzoësäure. Liebig und Wöhler (1) erhielten beim Erwärmen von Schwefelblei mit Chlorbenzoyl ein gelbliches, zu einer weichen krystal-

(1) Ann. Chem. Pharm. III, 267.

*Thiobenzoylchlorid*

linischen Masse erstarrendes Oel. Schwefelbenzoyl. Bei dieser Einwirkung bilden sich jedoch mehrere Thiobenzoylverbindungen. Beim Zusammenbringen von Benzoylchlorid mit trockenem Schwefelblei im Verhältniß von  $\text{Pb}_2\text{S} : 2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Cl}$  trat von selbst sehr heftige Reaction ein, und als diese nachliefs, wurde das Gemisch einige Zeit auf dem Sandbad erwärmt. Das nach dem Erkalten zu einer festen Masse erstarrte Product wurde einigemal mit kochendem Aether und nachher mit kochendem Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Beim Erkalten des ätherischen Auszugs schieden sich etwas rosagefärbte Krystalle von Benzoylbisulfid ab. Nach dem Abdestilliren des Aethers aus der filtrirten Lösung schied sich ein Oel aus, das der trockenen Destillation unterworfen wurde. Beim Destilliren des Oels blieb viel Kohle zurück und im Destillate wurde ein bald zur weichen krystallinischen Masse erstarrendes gelbes Oel erhalten. Die erhaltene krystallinische Masse enthielt Schwefel, Benzoësäure und andere Producte, aber kein Thiobenzoesäureanhydrid. Aus obigem Schwefelkohlenstoffauszug schieden sich beim Erkalten und Verdampfen grofse prismatische Krystalle von Benzoylbisulfid und in geringer Menge sehr feine dunkelrothe, in kochendem Schwefelkohlenstoff schwer lösliche Nadeln des Bleisalzes der Dithiobenzoesäure (S. 582)  $\text{C}_7\text{H}_5\text{PbS}_2$  ab. Da sich das Thiobenzoesäureanhydrid beim Erwärmen zersetzt, wurde die Darstellung aus Benzoylchlorid und Schwefelblei ohne zu starke Erwärmung ausgeführt. Trockenem Schwefelblei wurde vorsichtig mit Benzoylchlorid und Aether vermischt und nach Beendigung der Reaction im Wasserbad erwärmt. Die erhaltene Masse wurde mit kochendem Aether ausgezogen. Beim Erkalten schied sich wieder Benzoylbisulfid ab und aus der abfiltrirten Lösung wurde durch Verdampfen eine mit Oel durchtränkte krystallinische Masse erhalten. Die durch Auspressen vom Oel befreite Masse gab nach dem Umkrystallisiren aus Aether Krystalle von Thiobenzoesäureanhydrid. — Das schon öfters erwähnte Benzoylbisulfid

$(C_7H_5O)_2 \cdot S_2$  wird durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff bei langsamem Erkalten oder Verdunsten in glänzenden Prismen oder sechsseitigen Tafeln erhalten. Es ist die beständigste aller Thiobenzoylverbindungen. Es schmilzt bei  $128^\circ$  und ist identisch mit dem Benzoylbisulfid Mosling's (1) (der jedoch den Schmelzpunkt zu  $123^\circ$  angiebt). Es löst sich ziemlich leicht in kochendem Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in kaltem. Bei schnellem Erkalten oder Verdampfen der Lösung scheidet es sich in sechsseitigen oder rhombischen Tafeln aus. Es ist auch schwer löslich in kochendem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln oder dünnen Blättchen aus. Einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt nimmt es violett-rothe Farbe an. Es ist unlöslich in Wasser und wässerigem Ammoniak; Salpetersäure ist auf dasselbe ohne Wirkung. Es löst sich in einer alkoholischen Kalilösung unter Bildung von Benzoësäure und Thiobenzoësäure; in einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat löst es sich leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Thiobenzoësäure.

Thiobenzoësäure.

*Cinnamylchlorid*  $C_9H_7O \cdot Cl$  wirkt sehr heftig auf Bleiäthylmercaptid, unter Bildung von Chlorblei und eines über  $250^\circ$  unter theilweiser Zersetzung siedenden, in Aether löslichen, in Wasser unlöslichen Oels (thiozimmts. Aethyl), das beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat Mercaptan entwickelt und ein in Warzen krystallisirendes Kalisalz der *Thiozimmtsäure* ( $C_9H_7KOS$ ) giebt. — *Chlorsuccinyl*  $C_4H_4O_2Cl_2$  wirkt sehr heftig auf Bleiäthylmercaptid und liefert neben Chlorblei ein in Wasser unlösliches, in Aether und Alkohol leicht lösliches, bei der Destillation sich zersetzendes Oel von sehr unangenehmem Geruch.

Thiozimmtsäure.

(1) Jahresber. f. 1861, 403.

Dithio-  
benzoesäure.

Die schon oben (S. 580) erwähnte, durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Schwefelblei entstandene *Dithiobenzoësäure* erhielten Engelhardt und Latschinoff (1) ebenfalls durch Einwirkung von Schwefelkalium auf *Benzotrichlorid*  $C_6H_5 \cdot CCl_3$ . — Das Benzotrichlorid, nach Beilstein's (2) Angaben dargestellt, wirkt sehr energisch auf eine alkoholische Lösung von Schwefelkalium, wobei sich Chlorkalium und dithiobenzoës. Kali bilden :



Beim Zusammenbringen tritt von selbst Reaction ein und scheidet sich Chlorkalium aus. Man erwärmt das Gemisch einige Zeit auf dem Wasserbade, filtrirt vom Chlorkalium ab und wäscht mit Alkohol nach. Erwärmt sich hierbei das Gemisch zu stark, was bei genügender Verdünnung mit Alkohol nicht vorkommt, so zersetzt sich das Kalisalz unter Bildung eines in Alkohol schwer löslichen Harzcs. Die vom Chlorkalium abfiltrirte rothe Lösung wird mit Wasser versetzt, wobei sich stets etwas harzartiger Stoff abscheidet. Die hiervon abfiltrirte Lösung enthält Schwefelkalium, das Kalisalz und etwas Chlorkalium. Versetzt man mit essigs. Blei, so fällt anfangs Schwefelblei. Man filtrirt ab und erhält hierauf mit essigs. Blei einen rothen Niederschlag von fast reinem *Bleisalz*  $C_7H_5PbS_3$ , der aus kochendem käuflichem Benzol (Siedepunkt 122 bis 130°) umkrystallisirt wird. Beim Behandeln desselben mit Schwefelkalium oder Schwefelammonium erhält man rothe wässrige Lösungen des Ammoniak- oder Kalisalzes.

Die freie *Dithiobenzoësäure* erhält man beim Behandeln des Ammoniak- oder Bleisalzes mit Salzsäure. Sie ist unbeständig und zersetzt sich an der Luft sehr bald. Aus dem Ammoniaksalz erhält man sie als schweres dunkelviolettrothes Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in

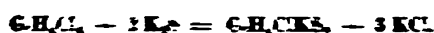
(1) Zeitschr. Chem. 1868, 455; Bull. soc. chim. [2] XI, 159. —  
(2) Jahresber. f. 1867, 660.

Aether und Alkohol. In Ammoniak löst sie sich unter Bildung des Ammoniaksalzes; mit essigs. Blei und Quecksilberchlorid giebt sie Niederschläge der betreffenden Salze. Beim Erwärmen des Bleisalzes mit starker Salzsäure zersetzt sich dieses unter Ausscheidung der Säure, die man durch Aether ausziehen kann. Eine kleine Menge der Säure in Aether gelöst färbt die Flüssigkeit schön carminroth. An der Luft verwandelt sie sich, sowohl unter Wasser als auch in ätherischer Lösung in eine feste harzartige, Masse (wohl ein Gemenge von  $(C_7H_5)_2 \cdot S_3$  und  $(C_7H_5)_2 \cdot S_4$ ), die in Wasser, verdünntem Ammoniak, wässrigem Kali, Aether und Alkohol unlöslich, in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird sie in Schwefelkalium und benzoës. Kali zersetzt, beim Kochen mit Salpetersäure zu Schwefelsäure und Benzoësäure oxydirt. — Die wässrige Lösung des Ammoniaksalzes hat eine dunkel orangerothe Farbe, giebt mit essigs. Blei einen mennigrothen Niederschlag des Bleisalzes, mit salpeters. Silber einen braunrothen Niederschlag des Silbersalzes, mit Quecksilberchlorid einen bräunlichgelben Niederschlag des Quecksilbersalzes, mit salpeters. Wismuth einen rothen und mit Kupfervitriol einen schwarzbraunen Niederschlag. Die wässrige Lösung zersetzt sich sehr leicht, unter Abscheidung eines in Ammoniak unlöslichen Harzes. Das *Kalisalz* ist in Wasser mit dunkelrother Farbe löslich, eben so in Aether und Alkohol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Beim Verdampfen zersetzt es sich unter Bildung eines harzartigen Stoffes. — Das *Bleisalz*  $C_7H_5PbS_2$  ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol und Aether und krystallisirt hieraus beim Erkalten in sehr feinen orangeroten Nadeln. Es löst sich leichter in kochendem Schwefelkohlenstoff und noch leichter in kochendem sogenanntem Benzol (Siedepunkt 122 bis 130°) und scheidet sich beim Erkalten in schönen rothen Nadeln ab. Verdünnte Salz- und Schwefelsäure sind ohne Wirkung, beim Kochen mit starker Salzsäure erhält man

Dithio-  
benzoesäure.

*Die freie Säure.* Beim Erwärmen mit Salpetersäure oxydirt sich das Benzol unter Bildung von schwefliger Säure — Das Quecksilbersalz  $C_6H_5HgS_2$  wird aus verdünnter Salpetersäure als krystallin in Wasser löslich, welches sich nicht beim Erwärmen unter Bildung von Quecksilbersulfid in kochendem Aether, Alkohol und Benzol. Aus Alkohol krystallisirt es stichgelblich, beim Krystallisiren aus Benzol in glänzendgelben, im Benzol sehr leicht löslichen — Das Silber Salz  $C_6H_5AgS_2$  ist unlöslich in Wasser und Benzol.

Die *Quecksilbersulfid-Säure* erhält man durch Behandlung von *Mercaptobenzol* mit  $HgS_2$  mit alkoholischem Schwefelkalk:



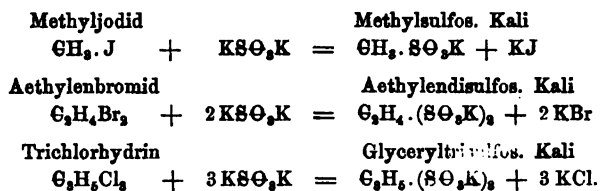
Die von dem ausgeschiedenen Kalium salzaffine Lösung des Kalisalzes wird mit Wasser versetzt und aus der mit Aether und Schwefelkohlenstoff behandelten wässrigen Lösung durch einiges Blei das Bleisalz  $C_6H_5PbS_2$  gefällt. Dieses Bleisalz ist ein mennigrother Niederschlag, der sich in kochendem Benzol und Schwefelkohlenstoff löst und beim Erkalten in feinen roten Nadeln krystallisirt. Das reine Bleisalz liefert beim Erwärmen mit starker Salzsäure die Säure  $C_6H_5S_2$  als violettrothes Oel, die mit Aether ausgezogen, mit Alkohol vermischt und mit Quecksilberchlorid gefällt wurde. Der erhaltene bräunlichgelbe Niederschlag des *Quecksilbersalzes*  $C_6H_5HgS_2$  löst sich in kochendem Alkohol etwas schwieriger, als das Salz  $C_6H_5HgS_2$ , und krystallisirt beim Erkalten in grünlich-goldgelben glänzenden Blättchen. — Dieselbe Säure hatte wahrscheinlich auch Fleischer (1) unter den Händen.

Es ist also jetzt die vollständige Reihe der Thiobenzoesäuren bekannt:

(1) Jahresber. f. 1866, 603.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\left\{\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\left\{\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}\text{S}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\left\{\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\left\{\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}\text{S}$
Benzoësäure	Thiobenzoësäure (S. 571)	Fleischer's Thioben- zoësäure aus Sulfo- benzol (1)	Dithio- benzoësäure.

Eine allgemeine Bildungsweise von *Sulfosäuren* ist von *Sulfosäuren.* A. Strecker (2) entdeckt und von ihm und mehreren Seiner Schüler zur Darstellung verschiedener derartiger Säuren angewendet worden. Kommt nämlich ein Chlor-, Brom- oder Jodsubstitutionsproduct in wässriger Lösung mit neutralem schweflgs. Alkali zusammen, so tritt das Halogen aus, dessen Stelle von dem Rest des schweflgs. Alkali's eingenommen wird, z. B.



Zuweilen findet außer dieser Reaction noch eine andere statt, wobei die schweflige Säure reducirend einwirkt. Wird z. B. *Chloroform* mit neutralem schweflgs. Alkali erhitzt, so erhält man unter anderen Producten *methylendisulfos. Alkali*, wobei zuerst Umwandlung von Chloroform in Methylenchlorid und hierauf erst Ersatz des Chlors durch  $\text{S}_2\text{O}_3\text{.K}$  erfolgt. Die Einwirkung erfolgt hierbei theils schon bei gewöhnlicher Temperatur und unter Wärmeentwicklung (z. B. bei Methyljodid), theils erst in höherer Tem-

(1) Jahresber. f. 1866, 603. — (2) Sitzungsber. der math.-phys. Klasse der bayr. Academie v. 1. Februar 1868, S. 310; Zeitschr. Chem. 1868, 258; Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 90; Chem. Centr. 1868, 427; Bull. soc. chim. [2] X, 258. Die in mehreren Dissertationen aus dem Jahr 1866 niedergelegten Resultate sind erst später in Journalen veröffentlicht worden. Im Jahresber. f. 1867 wurde die im Aprilheft 1868 (CXLVI, 37) der Ann. Chem. Pharm. erschienene Notiz von C. Gräbe über die Bildung von Aethylsulfosäure aus Aethyljodid und schweflgs. Alkali schon aufgenommen.



**Sulfoculturen.** peratur, öfters erst über dem Siedepunkt des Wassers. Diese Bildungsweise klärt zugleich auch die Constitution der Sulfosäuren wesentlich auf, indem sie zeigt, daß dieselben den Rest der schwefligen Säure mittelst des Schwefelatoms an den Kohlenstoff gebunden enthalten. Dagegen nimmt Strecker [wie Wurtz (1)] an, daß in der ätherschwefligen Säure das Schwefelatom nur mittelst Sauerstoff an den Kohlenstoff gebunden sei.

A. Strecker giebt über das Verhalten des *Chloroforms* gegen neutrale schweflgs. Alkalien Folgendes an. Beim Erhitzen von Chloroform mit einer ziemlich concentrirten Lösung von neutralem schweflgs. Kali auf 180° in zugeschmolzenen Röhren ist ersteres nach 12 bis 24 Stunden verschwunden; beim Oeffnen entweicht etwas Methylchlorid und beim Abkühlen krystallisirt oft *methylendisulfos. Kali*  $\text{CH}_3(\text{SO}_2\text{K})_2$  aus. Die leichter löslichen Kalisalze bestanden (neben Chlorkalium) aus einem nicht trennbaren Gemenge von *bichlormethylsulfos. Kali*  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{SO}_2\text{K}$  und *methylsulfos. Kali*  $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2\text{K}$ ; dagegen blieb es unbestimmt, ob auch *chlormethylsulfos. Kali*  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{SO}_2\text{K}$  beigemengt war. Das *Jodoform*, welches durch Reductionsmittel so leicht in *Methylenjodid*  $\text{CH}_2\text{J}_2$  übergeführt wird, gab mit schweflgs. Kali erhitzt wesentlich *methylendisulfos. Kali*.

*Vierfach - Chorkohlenstoff* wurde beim Erhitzen mit schweflgs. Kali nur langsam bei 150 bis 180° angegriffen, es entstand schwefels. Kali, sowie Sulfosäuren in geringer Menge. Der größte Theil zersetzte sich in Kohlensäure und Salzsäure:



*Jodcyan* zersetzt sich mit schweflgs. Kali sogleich in schwefels. Kali, Cyanwasserstoff und Jodwasserstoff:



(1) Jahresber. f. 1867, 557.

*Methyljodid* wirkt, wie A. Collmann (1) mittheilt, Sulfosäuren. schon bei gewöhnlicher Temperatur (im Sonnenlicht) auf neutrales schweflgs. Kali ein, zur vollständigen Zersetzung erhitzt man am Besten auf 100 bis 120°. Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich ein Doppelsalz von *methylsulfo. Kali* und Jodkalium in farblosen Nadeln ab. Collmann stellte hieraus das reine sulfomethyls. Kali und andere Salze der Säure dar, welche mit den bekannten Salzen der auf anderen Wegen erhaltenen Sulfomethylsäure übereinstimmten. Durch Einwirkung von Methyljodid auf neutrales schweflgs. Natron stellte Collmann auf die oben angegebene Weise das *Doppelsalz*  $4\text{GH}_3\text{SO}_3\text{Na} + \text{NaJ}$  dar. Collmann versuchte vergebens, die Methylsulfosäure durch Erhitzen ihrer Salze mit Brom und Wasser auf 150° zu bromiren.

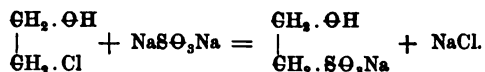
Ueber die Bildung der *Äthylsulfosäure* theilt C. Bender (2) Folgendes mit. Jodäthyl wird mit neutralem schweflgs. Natron in concentrirter Lösung auf 130 bis 150° erhitzt, die Lösung eingedampft und der Rückstand mit kochendem Weingeist behandelt. Beim Erkalten scheidet sich ein *Doppelsalz*  $4\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na} + \text{NaJ}$  in seidglänzenden Krystallnadeln ab, die in Wasser und in Weingeist leicht löslich sind. Dasselbe Doppelsalz wurde mit dem aus Mercaptan bereiteten äthylsulfo. Salz ebenfalls erhalten. Zur Darstellung des reinen Natronsalzes wird das Jod mit salpeters. Blei ausgefällt und nach Abscheidung des gelösten Blei's mit Schwefelwasserstoff durch Eindampfen und Auflösen in kochendem Weingeist das *Natronsalz* erhalten. Dieses wurde in *Barytsalz* übergeführt, das mit 1 Mol. Krystallwasser in rhombischen Tafeln krystallisirt. C. Bender

(1) Inauguraldissertation, Tübingen 1866; Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 101. — (2) Inauguraldissertation, Tübingen 1866; Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 96.

**Sulfosäuren.** berichtet auch über die Darstellung der *Aethylen-disulfosäure* (Disulfätholsäure). Das Natronsalz dieser Säure erhielt Er durch Kochen einer concentrirten Lösung von neutralem schweflgs. Natron mit Aethylenbromid in einem mit Rückflußkühler versehenen Apparat. Es bildet farblose undurchsichtige Krystalle (1) des monoklinometrischen Systems,  $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}_2\text{O}_6\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , die an trockener Luft leicht verwittern. Es ist in Weingeist unlöslich. Selbst durch concentrirte Schwefelsäure wird daraus die Säure nur spurweise abgeschieden. Durch Erhitzen mit einer Lösung von Jodwasserstoff wird je nach den Verhältnissen schweflige Säure, Schwefel oder Schwefelwasserstoff daraus abgeschieden.

A. Collmann (2) hat ferner aus salzs. Aethylenoxyd die *Isäthionsäure* (Oxäthylsulfosäure) erhalten. Das Erhitzen mit schweflgs. Natron geschah hierbei in verschlossenen Gefäßen auf 170 bis 180°. Die eingedampfte Lösung gab an kochenden Weingeist isäthions. Natron ab, das durch Behandlung mit Schwefelsäure, Eindampfen, Ausziehen mit Weingeist und Sättigen mit kohls. Baryt in Barytsalz übergeführt wurde.

Folgende Gleichung erklärt die Bildung des isäthions. Natrons :



Collmann berichtet endlich noch über die von Ihm bewirkte Umwandlung der *Monochloressigsäure* in *Sulfoessigsäure*. Die Säure wurde unmittelbar mit schweflgs. Natron gekocht, nach einigen Stunden eingedampft und der Rückstand mit kochendem Weingeist ausgezogen. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt, im Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder in Weingeist

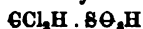
(1) Vgl. Husemann, Jahresber. f. 1862, 429. — (2) In der S. 587 angeführten Abhandlung.

aufgenommen und nach längerem Kochen mit Wasser mit kohlen. Baryt neutralisirt. Das so dargestellte Barytsalz stimmt genau mit dem Barytsalz der von M e l s e n s dargestellten Sulfoessigsäure überein.

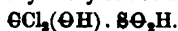
*Trichlormethylsulfochlorid* liefert nach O. L o e w (1) mit Ammoniak, Anilin und anderen organischen Basen interessante, leicht zu isolirende Verbindungen. *Cyansilber* wirkt bei höherer Temperatur auf das in Aether gelöste Chlorid ein; Natrium giebt unter anderen bei der Einwirkung auf die Lösung in wasserfreiem Aether Natriumhyposulfit. — Wird in eine concentrirte Lösung von *Cyankalium* das Chlorid portionenweise eingetragen, so entweicht unter bedeutender Wärmeentwicklung Cyan und Cyanwasserstoff, gleichzeitig scheidet sich Paracyan ab und die Flüssigkeit färbt sich braunschwarz. Durch Ausschütteln mit Aetheralkohol, Abheben der oberen Schicht und Verdunstenlassen derselben erhält man einen Brei von bräunlichen Krystallen, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle als farblose rhombische Tafeln erhalten werden. Diese Krystalle stellen das Kalisalz der *dichloroxymethylschwefligen Säure* vor, die mit der *Dichlormethylsulfoessigsäure* [K o l b e (2)] isomer ist :

Dichloroxy-  
methylsulfin-  
säure.

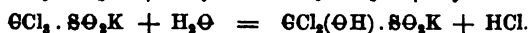
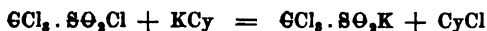
Dichlormethylsulfoessigsäure



Dichloroxymethylschweflige Säure



Ihre Bildung geht, wie L ö w annimmt, nach folgenden Gleichungen vor sich :



Die neue Säure wird von Salpetersäure schon in der Kälte mit Heftigkeit zersetzt; sie zeigt überhaupt sowohl in freiem Zustand, als in den Salzen grofse Neigung sich zu zersetzen, ja das Bleisalz zerlegt sich nach einigen Tagen

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 518; Bull. soc. chim. [2] XI, 486. —  
(2) Ann. Chem. Pharm. LIV, 145.

Dichloroxy-  
methylsulfon-  
säure.

bei gewöhnlicher Temperatur von selbst. Das dichloroxy-methylschweflign. Kali verliert beim Kochen mit Wasser noch ein Atom Chlor; es bildet sich Chlorkalium. Es wird stets bei der Darstellung schon ein Theil zersetzt und man findet als secundäres Product viel Kaliumsulfid. Wird das Kalisalz mit Kalilauge gekocht, so entweicht ein dem Chloroform ähnlich riechender Körper, zugleich wird Kaliumsulfid und Chlorid gebildet. Beim Erwärmen des Salzes mit Silbernitrat entsteht viel Chlorsilber. Erhitzt man das Salz in einer Glasröhre, so tritt unter anderm der Geruch der schwefligen Säure auf, Chlorkalium bleibt zurück. — Löst man das Kalisalz in wenig Wasser, versetzt mit etwas Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus, so erhält man die freie Säure. Sie krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln, zersetzt sich jedoch allmähig und zerfließt. Wird sie mit Zink und Schwefelsäure zusammengebracht, so tritt der Geruch nach Schwefelmethyl auf; zugleich entsteht eine in langen Nadeln krystallisirende, durch Aether ausziehbare Verbindung. — Durch Neutralisiren der Säure mit kohlens. Baryt erhält man das in Wasser und Alkohol lösliche, in glänzenden Blättchen krystallisirende *Barytsalz*. Das *Bleisalz*, durch vorsichtiges Verdunsten erhalten, bildet Krystallkrusten; es zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur allmähig unter Bildung von Chlorblei, bei 100° schwärzt es sich unter Auftreten eines durchdringenden Geruches. Durch Destillation bei 150 bis 160° wird ein öliges, penetrant riechendes Destillat erhalten; der Körper ist in Alkohol löslich, Wasser zersetzt ihn. — Wird das trockene Kali- oder Bleisalz oder die freie Säure mit Salpetersäure übergossen, so tritt momentan sehr heftige Reaction ein, der Schwefel tritt als Schwefelsäure aus und ein Nitrokörper, von einem dem Chlorpikrin ähnlichen Geruch, schlägt sich in Oeltropfen nieder, die bald krystallinisch erstarren.

Methin-  
triäthyl-  
säure.

Beim Erhitzen von trockenem methylätherschwefels. Kalk mit stark rauchender Schwefelsäure im Wasserbad

fand, wie M. Theilkuhl (1) mittheilt, Verkohlung und Entwicklung von schwefliger Säure statt. Durch Auskochen mit Wasser, Sättigen mit kohlens. Blei, Einleiten von Schwefelwasserstoff in das Filtrat und Sättigen der freien Säure mit kohlens. Kalk (oder kürzer, durch directes Sättigen der ursprünglichen Lösung), erhielt Er beim Verdunsten derbe Prismen von *methintrisulfos. Kalk*  $\text{GH}(\text{SO}_3\text{Ca})_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Er ist in Wasser leicht, in verdünntem Weingeist weniger, gar nicht in absolutem Weingeist löslich. Durch Erwärmen verliert er sein Krystallwasser, ist aber dann sehr beständig und wird auch von Salpetersäure nicht angegriffen. Durch doppelten Austausch erhielt Er das *Barytsalz*  $\text{GH}(\text{SO}_3\text{Ba})_3 + 4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , als einen aus feinen glänzenden Blättchen bestehenden Niederschlag. Es löst sich in kochendem Wasser und in kochender verdünnter Salzsäure, und krystallisirt entweder in Nadeln oder Blättern, doch stets mit demselben Wassergehalt. Das *Kalisalz*  $\text{GH}(\text{SO}_3\text{K})_3$  wird durch genaues Ausfällen des kochenden Kalksalzes mit reinem doppelt-kohlens. Kali erhalten. Es ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in harten glänzenden Prismen. Das *Bleisalz* wurde erhalten durch Fälen der schwach mit Alkohol versetzten Lösung des Kalksalzes mit essigs. Bleioxyd und Auswaschen mit verdünntem Weingeist. In Wasser schwer löslich, besteht es aus mikroskopischen sternförmig gruppirten Nadeln. Zur Darstellung der *freien Säure* wurde das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf beim Eindampfen unter der Luftpumpe die Säure in langen schönen Nadeln anschofs, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, selbst zerfließlich sind. — Bei einem Versuch, wobei Acetonitril mit der dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure lange erhitzt wurde, erhielt Er, durch Neutralisation mit

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 134; Chem. Centr. 1868, 636; Zeitschr. Chem. 1869, 68; J. pr. Chem. CVI, 224; Chem. Soc. J. [2] VI, 192; Bull. soc. chim. [2] X, 460.

Methylen-  
disulfosäure.

kohlens. Baryt, ein in feinen Nadeln krystallisirtes Salz, das bei 200° getrocknet, die Zusammensetzung des *methylen-disulfos. Baryts* besaß.

W. Städel (1) hat die Einwirkung des *Monochlor-äthylchlorids* auf neutrale schweflgs. Alkalien untersucht. Nach 24stündigem Kochen in einer mit Rückflusskühler versehenen Retorte wurde das noch unverbunden gebliebene Chlorid abdestillirt und die Lösung mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Wein-geist ausgezogen, die Lösung im Wasserbad verdampft und nach dem Kochen mit Wasser, zur Zerstörung der Aetherschwefelsäure, mit kohlens. Baryt gesättigt. Es hatten sich zwei Barytsalze gebildet, deren eines *oxäthyliden-sulfos. Baryt* (zuerst als *monosulfäthylidenozys. Baryt* bezeichnet),  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{SO}_3\text{Ba}$ , in glänzenden durchsichtigen und harten Krystallen zuerst anschoß, während das zweite, als *äthylidendisulfos. Baryt*,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SO}_3\text{Ba})_2$ , bezeichnet, in der Mutterlauge blieb und durch weiteres Verdunsten in äußerst leicht löslichen krystallinischen Blättchen erhalten wurde. Diese enthalten 2 Mol. Krystallwasser, das schon bei 100 bis 110° entweicht. Die Lösung dieses Barytsalzes trübt sich beim Kochen unter Abscheidung von schweflgs. Baryt und nimmt saure Reaction an. Städel nimmt an, daß hierbei die Oxäthylidensulfosäure nach folgendem Schema entstehe :



Die Säure ist der Aethylendisulfosäure (Disulfätholsäure) isomer, aber weit unbeständiger als diese.

Von den Salzen der Oxäthylidensulfosäure hat Städel außer dem Barytsalz (das mit 1 oder  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser krystallisirte) noch das *Ammoniaksalz*  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH}) \cdot (\text{SO}_3\text{NH}_4)$  genauer untersucht. Es krystallisirt in wasserfreien kleinen

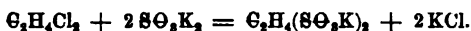
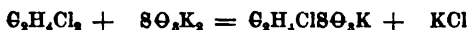
(1) Zeitschr. Chem. 1868, 272. Ausführl. in der Schrift : Ueber die Substitutionsproducte der Haloäther des Aethyls, Tübingen 1869; Bull. soc. chim. [2] XI, 147.

Octaëdern, schmilzt bei 140°, verliert bei 220° unter theilweiser Zersetzung nur etwa 1 pC. an Gewicht, blieb aber hierbei größtentheils unverändert.

Aethyliden-  
disulfosäure.

Von anderen Salzen wird noch angegeben, daß das Kalksalz in harten Krusten krystallisirt, Kali- und Natronsalze nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Die Silber-, Kupfer- und Zinksalze sind krystallisirbar, in Wasser und Weingeist ungemein löslich.

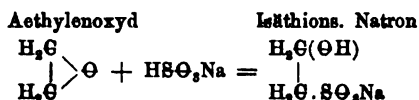
Städel nimmt an, daß das Monochloräthylidenchlorid zwei Phasen der Einwirkung zeige, die durch folgende Gleichungen ausdrückbar seien :



Die zuerst gebildete chlorhaltige Säure, sowie die zweite Disulfosäure gehe hierauf in die Oxäthylidensulfosäure über, erstere unter Ersatz von Cl durch  $\Theta\text{H}$ , letztere wie oben angegeben unter Austreten von schwefliger Säure.

E. Erlenmeyer und L. Darmstädter (1) haben durch Erwärmen von Aethylenoxyd mit zweifach-schweflgs. Alkalien auf 100° (in zugeschmolzenen Röhren) Isäthionsäure erhalten. Sie drücken diese Reaction durch folgende Gleichung aus :

Isäthion-  
säure.



Diese Bildungsweise ist fast übereinstimmend mit der von Collmann (vgl. S. 588) angegebenen, nämlich der Einwirkung von salzs. Aethylenoxyd auf neutrales. schweflgs. Natron.

Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf schweflgs. Chlorkohlenstoff erhielt F. Ilse (2) eine zweibasische Säure

Amylendisul-  
fonsäure.

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 342; Bull. soc. chim. [2] X, 259. —  
(2) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 145; Chem. Centr. 1868, 716; Bull. soc. chim. [2] X, 397; J. pr. Chem. CVI, 247; Zeitschr. Chem. 1869, 257.



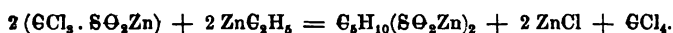
Amylendisul-  
finäure. von der Zusammensetzung  $C_5H_{10}(SO_2H)_2$ , welche Er *Amylendisulfinsäure* nennt. In eine Lösung von schweflgs. Chlorkohlenstoff in 3 Th. wasserfreiem Aether wird unter guter Abkühlung durch Eiswasser langsam Zinkäthyl getropft, bis 2 Mol. Zinkäthyl auf 1 Mol. schweflgs. Chlorkohlenstoff verbraucht sind, worauf die Mischung einige Zeit in der Kälte stehen bleibt. Sie wird sodann im Wasserbad mit aufsteigendem Kühler einige Stunden erhitzt, hierauf der Aether im Wasserbad abdestillirt und der Rückstand in viel Wasser gegossen. Die filtrirte Lösung wird mit Barythydrat versetzt, der gelöste Baryt wieder mit Schwefelsäure ausgefällt und die Säure mit kohlen. Silberoxyd gesättigt. Da aber das Silbersalz nicht krystallisirte und fortwährend Silber abschied, so wurde es wieder in Barytsalz zurückverwandelt.

Das *Barytsalz*  $C_5H_{10}(SO_2Ba)_2 + 2H_2O$  krystallisirt in glänzend weißen Schuppen, die bei  $100^\circ$  das Wasser verlieren, unter partieller Zersetzung des Salzes. Es löst sich in 3 bis 4 Theilen kochendem Wasser und in 6 bis 8 Theilen kaltem Wasser; in wasserfreiem Weingeist ist es so gut wie unlöslich. Das *Kalisalz*  $C_5H_{10}(SO_2K)_2 + 2H_2O$  krystallisirt aus Weingeist in kleinen feinen Nadeln; es ist zerfließlich und in Weingeist ziemlich leicht löslich. Das *Zinksalz*  $C_5H_{10}(SO_2Zn)_2 + 4H_2O$  krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, aus kochendem Weingeist erhält man beim Erkalten das Salz in gelblich-weißen Schüppchen. Das *Bleisalz*  $C_5H_{10}(SO_2Pb)_2$  krystallisirt aus Wasser in glänzenden schneeweißen Blättchen, ohne Krystallwasser, die in Weingeist ziemlich schwer löslich sind. Die aus dem Bleisalz isolirte Säure bildet nach dem Eindampfen eine dickflüssige gelbliche Masse, die nicht krystallisirt.

Ilse nimmt an, bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf schweflgs. Chlorkohlenstoff entstehe zuerst *trichlormethylschweflgs.* Zink und Aethylchlorid :



Ersteres zersetze sich hierauf weiter mit Zinkäthyl in amy- <sup>Amylendisul-  
fin-Säure.</sup> lendisulfins. Zink, nach der Gleichung:



Der Chlorkohlenstoff (1) aber werde ebenfalls durch Zinkäthyl weiter zersetzt, unter Freiwerden von Aethylen, Propylen und Aethylchlorid. Das bei der Reaction freiwerdende Gas wurde in der That von Brom absorbirt und gab, wie es schien, ein Gemenge von Aethylenbromid und Propylenbromid. Als Nebenproduct tritt bei der beschriebenen Reaction ein gelbliches, schweres, schwefelhaltiges Oel, von scharfem campherartigem Geruch auf.

Im Anschluß an die (S. 454) mitgetheilten Untersuchungen hat L. Darmstädter (2) auch die Einwirkung <sup>Chlor-  
methylo-  
isäthionsäure.</sup> des Epichlorhydrins auf schweflgs. Alkalien studirt. Mit saurem schweflgs. Natron verbindet sich das Epichlorhydrin zu *chlormethyloisäthions. Natron*,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{ClSO}_4\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ , aus Alkohol krystallisirt, aus Wasser  $\text{C}_3\text{H}_6\text{ClSO}_4\text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Letzteres Salz krystallisirt in großen glasglänzenden Prismen des monoklinometrischen Systems, mit den Flächen:  $\infty \text{P} \cdot 0 \text{P} \cdot + \text{P} \infty + \text{mP} \infty$  und den Kantenwinkeln  $\infty \text{P} : \infty \text{P} = 112^\circ 30'$ ;  $\infty \text{P} : + \text{P} \infty = 105^\circ$ ;  $0 \text{P} : + \text{P} \infty = 118^\circ 45'$ . Die Krystalle sind sehr vollkommen nach der Basis spaltbar.

Die freie Säure ist ein stark saurer Syrup, der sehr begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Das *Bleisalz*  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{ClSO}_4)_2\text{Pb} + 2 \text{H}_2\text{O}$  bildet glasglänzende, sternförmig gruppirte Prismen, leicht in Wasser und Wein-geist löslich. Das *Barytsalz*  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{ClSO}_4)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in perlmutterglänzenden schiefrhombischen Tafeln. Das *Kalksalz*  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{ClSO}_4)_2\text{Ca} + 6 \text{H}_2\text{O}$  wird in mikroskopischen vierseitigen schiefrhombischen Tafeln erhalten. Die Nadeln des *Silbersalzes*  $\text{C}_3\text{H}_6\text{ClSO}_4\text{Ag} + 3 \text{H}_2\text{O}$  gehen

(1) Jahresber. f. 1862, 447. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 119. Vorläuf. Anz.: Zeitschr. Chem. 1868, 342; Chem. Centr. 1869, 511.

Chlor-  
methylo-  
isäthylsäure.

über Schwefelsäure in das Salz  $C_3H_5ClSO_4Ag + H_2O$  über. — Das Epichlorhydrin verhält sich daher gegen saure schweflgs. Salze analog wie das Aethylenoxyd (vgl. S. 593).

Glycerin-  
sulfokuren.

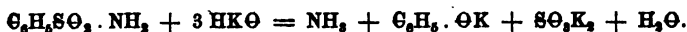
A. Sch ä u f f e l e n (1) stellte durch Austausch zwischen Dichlorhydrin und schweflgs. Kali das Kalisalz einer als *Glycerindisulfosäure* (Disulfoglycerinsäure) bezeichneten Säure dar. Schon nach  $1\frac{1}{2}$  stündigem Kochen war das Dichlorhydrin verschwunden und die Lösung erstarrte beim Stehen zu Krystallen von *glycerindisulfos. Kali*  $C_3H_5(OH)(SO_3K)_2 + 2H_2O$ . Die wasserhellen Krystalle gehören (nach den Messungen von G. Werner) dem rhombischen System an, mit vorherrschenden Octaëderflächen, der Geradendfläche und rhombischen Säule. Das Axenverhältniſs ist  $0,41 : 0,48 : 1$ . In warmem Wasser ist es leicht löslich, weniger in kaltem Wasser. Versetzt man eine kochende Lösung dieses Salzes mit Chlorbaryum, so scheidet sich wasserfreier *glycerindisulfos. Baryt*  $C_3H_5(OH)(SO_3Ba)_2$  als weißes Krystallpulver ab. Es löst sich nur schwer in Wasser auf; beim Verdunsten krystallisiert hieraus ein Salz, mit 2 Mol. Wasser verbunden, in weißen Warzen, das sich leichter in Wasser löst. Durch Behandeln dieses Salzes mit Schwefelsäure und Sättigen der freien Säure mit kohlenſ. Blei erhielt Sch ä u f f e l e n das *neutrale Bleisalz*  $C_3H_5(OH)(SO_3Pb)_2 + 2H_2O$  in großen wasserhellen Krystallen, die in Wasser sehr löslich sind. Sättigt man dagegen die Säure mit Bleioxydhydrat, so erhält man ein alkalisch reagirendes, in Wasser leicht lösliches und nicht krystallisirbares *basisches Bleisalz*. Durch Behandeln des Barytsalzes mit kohlenſ. Ammoniak wurde das *Ammoniahsalz* in weißen harten, sehr leicht löslichen Krystallen erhalten. Das *Kalksalz* bildet kleine harte, in Weingeist unlösliche Krystalle. Das *Silbersalz*  $C_3H_5(OH)(SO_3Ag)_2$

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 111; Chem. Centr. 1868, 427.

bildet weiße warzige Krystalle, die sich im Licht wenig schwärzen; es löst sich nicht in wasserfreiem, wenig in wasserhaltigem Weingeist. Das Kupfersalz wurde in hellblauen, in Wasser leicht löslichen Krystallen erhalten. Die *freie Säure*, aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, bildet einen auch nach langem Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirenden Syrup. Glycerin-sulfosäuren.

Aus dem *Trichlorhydrin* stellte Schüffelen durch längeres Kochen mit einer concentrirten Lösung von schwefligs. Kali die *Glycerintrisulfosäure* dar. Beim Eindampfen krystallisirte das sulfos. Salz mit Chlorkalium gemengt, wovon es durch Krystallisation nicht zu trennen war. Es wurde daher mit Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen und die Lösung der freien Säure nach dem Kochen mit Wasser mit kohlen. Baryt gesättigt. Beim Erkalten schied sich *glycerintrisulfos. Baryt*  $C_3H_5(SO_3Ba)_3$  als ein weißes, in Wasser schwer lösliches Krystallpulver ab. Durch Verdunsten der Lösung wurde dasselbe Salz, mit Krystallwasser verbunden, in leichter löslichen Krystallen erhalten.

F. Lindow und R. Otto (1) untersuchten das Verhalten einiger Sulfoderivate des Benzols. — Erhitzt man *Sulfobenzolamid*  $C_6H_5SO_2 \cdot NH_2$  mit Kalihydrat auf  $150^\circ$ , so bildet sich wahrscheinlich ein kalihaltiges Sulfobenzolamid, das sich in Wasser leicht löst, durch Säuren jedoch unter Regenerirung des Amids zersetzt wird. Erhitzt man stärker, auf 250 bis  $300^\circ$ , so verflüchtigt sich Ammoniak; löst man nun in Wasser, so fallen Säuren unter Entwicklung von schwefliger Säure Phenol : Benzolsulfosäure.



Erhitzt man *Chlorsulfobenzolamid* in gleicher Weise mit Kalihydrat auf 250 bis  $300^\circ$ , so tritt Ammoniak auf und

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 241; Zeitschr. Chem. 1868, 39; Pharm. Centr. 1868, 767; Bull. soc. chim. [2] X, 149.

Benzolsulfosäure.

aus der wässerigen Lösung des Productes fällt Salzsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure einen harzigen Körper, aus welchem Aether eine chlorfreie, in Wasser lösliche Verbindung auszog, die zu einer Krystallmasse erstarrte, deren Untersuchung noch nicht beendet ist; Monochlorphenol konnte nicht nachgewiesen werden. — Durch Einwirkung von Cyankalium auf *Sulfobenzolchlorid* (1) wurde hauptsächlich Phenylbisulfid  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{S}_2$  in den charakteristisch riechenden, bei 61 bis 62° schmelzenden weissen Nadeln erhalten. — *Chlorbenzolschweflige Säure*, längere Zeit mit Natriumamalgam in Berührung, liefert die chlorfreie benzolschweflige Säure, sowie ein süßlich riechendes Oel, das in Wasser unlöslich, sich in Alkohol und Aether löst, allmählig krystallinisch erstarrt und durch Zink und Schwefelsäure in Phenylsulfhydrat übergeführt zu werden scheint.

J. Stenhouse (2) setzt Seine früheren Mittheilungen (3) über die Producte der trockenen Destillation *benzolsulfos. Salze* fort. — Er führte diese Operation in gußeisernen Retorten aus und zwar wandte Er jedesmal etwa 200 Grm. Natronsalz an. Die so erhaltenen öligen Producte wurden, nach dem Abscheiden von der überschwimmenden wässerigen Schicht, aus einer kupfernen Retorte umdestillirt und die Retorte gegen Ende bis zur Rothgluth erhitzt. Es wurden so viele Unreinigkeiten beseitigt. Das hellgelb gefärbte Oel wurde dann in einer Glasretorte rectificirt. Es begann bei 80° zu sieden; der Siedepunkt stieg rasch auf 165° und zwischen dieser Temperatur und 180° ging etwa  $\frac{1}{4}$  der Flüssigkeit über. Dann stieg der Siedepunkt rasch auf 290° und bei 290 bis 300° destillirte eine große Menge nahezu reinen *Phenylsulfids* über. Die

(1) Jahresber. f. 1867, 684. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 62; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 247; Bull. soc. chim. [2] XII, 383. —

(3) Jahresber. f. 1865, 532.

kleine Menge dunkeln Rückstandes wurde beim Erkalten durch Ausscheidung einer schon früher beobachteten krystallinischen Substanz halbfest. — Die zwischen 165 und 180° siedende Portion lieferte bei wiederholter Rectification eine constant bei 172°,5 siedende Flüssigkeit: *Phenylmercaptan*  $C_6H_5 \cdot SH$ . Es ist mit Vogt's (1) Benzylmercaptan und Otto's (2) Phenylmercaptan identisch. — Mit essigs. Kupfer wurde die Kupferverbindung erhalten, die sich, feucht der Luft ausgesetzt, zu Kupferoxyd und Phenylbisulfid oxydirt, welches ausgezogen und aus siedendem Weingeist umkrystallisirt werden kann.

Benzolsulfosäure.

Wird reines Phenylmercaptan mit etwa dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure gemischt, so färbt sich diese schmutzig-purpurroth, erwärmt sich nach einiger Zeit und giebt schweflige Säure aus. Nach dem Erkalten erstarrt die obere Schicht zu einer Krystallmasse von *Phenylbisulfid*  $(C_6H_5)_2 \cdot S_2$ , die nach der Trennung von der Säure mit Wasser gewaschen und nach mehrmaligem Krystallisiren aus Weingeist als weiße krystallinische, bei 61° schmelzende Substanz erhalten wird.

Dafs bei der Zersetzung des sulfobenzolsauren Natrons in kupfernen Retorten nur Spuren von Phenylmercaptan erhalten werden, beruht auf der Einwirkung des Kupfers. So wurde bei Destillation eines Gemenges von sulfobenzols. Natron mit Kupferspähen in einer eisernen Retorte nur wenig Mercaptan erhalten, während die Oberfläche des Kupfers zu Schwefelkupfer umgewandelt wurde. Granulirtes Zink ergab ein ähnliches Resultat.

Der dunkelgefärbte Rückstand in der Retorte, der bei 300° noch nicht überging, wurde aus einer kupfernen Retorte destillirt. Das orangefarbene Destillat schied nach mehrtägigem Stehen eine Menge grofser durchsichtiger Tafeln aus, die zwischen Fließpapier abgeprefst, zur Ent-

(1) Jahresber. f. 1861, 629. — (2) Jahresber. f. 1867, 680.

Benzolsulfid-  
säure.

fernung des Phenylbisulfids und anderer Verunreinigungen mit heißem Weingeist ausgezogen und nun aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff, zuletzt aus Weingeist umkrystallisirt wurden. Diese Verbindung, *Phenylensulfid*  $C_6H_5S$ , krystallisirt in langen glänzenden Prismen, durchsichtig und farblos. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in etwa 400 Th. kalten Alkohols, löslicher in heißem, noch weit löslicher in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Sie schmilzt bei  $159^\circ$  und erstarrt bei  $153^\circ$ . Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer prächtig purpurfarbigen Flüssigkeit, die bei beträchtlicher Verdünnung mit der concentrirten Säure roth, mit einem Stich ins Purpurfarbige aussieht. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe und es scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, wohl unverändertes Phenylensulfid. Durch concentrirte Salpetersäure erhält man unter Entwicklung rother Dämpfe ein krystallinisches Product, vermuthlich ein Nitrosubstitutionsproduct. — Wird Phenylensulfid der Einwirkung von Bromdampf ausgesetzt, so verbindet es sich unter Schwarzfärbung zu Phenylensulfobromid. Am besten setzt man jedoch vollkommen wasserfreies Brom in schwachem Ueberschuß zu einer kalten gesättigten Lösung von Phenylensulfid in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff, wobei sich die Verbindung in kleinen schwarzen Prismen  $C_6H_5SBr$ , abscheidet. Diese werden rasch gesammelt, abgepresst und mittelst der Luftpumpe von Schwefelkohlenstoff befreit. Diefes *Phenylensulfobromid* ist der von Crafts (1) entdeckten Aethylenverbindung analog. Es krystallisirt in schwarzen Prismen, die ihren Bromgehalt an trockener Luft langsam abgeben und durch Feuchtigkeit rasch unter Bildung von Bromwasserstoff zersetzt werden. Sie sind ziemlich löslich in Schwefelkohlenstoff und Vierfach-Chlorkohlenstoff.

(1) Jahresber. f. 1862, 432, Anmerkung.

Als reines Phenylsulfid mit einem gleichen Volum Benzolsulfosäure. concentrirter Schwefelsäure behandelt wurde, färbte sich das Oel roth, dann bei stärkerer Erwärmung purpurfarbig und löste sich unter Entwicklung von Spuren schwefliger Säure dann auf. Das Product war in der Kälte halbflüssig, absorbirte allmählig Feuchtigkeit aus der Luft, wobei es zu einem krystallinischen Teige wurde. Dieser wurde in viel siedendem Wasser gelöst, mit reinem kohlen. Baryt neutralisirt und die Lösung des *phenylunterschwefl.* Baryts bis zur Bildung eines Krystallhäutchens eingedampft. Die sich bildenden Krusten aus mikroskopischen Krystallen wurden aus siedendem Wasser umkrystallisirt und zeigten (bei 100° getrocknet) die Zusammensetzung  $C_6H_5BaS_2O_3$ ,  $H_2O$ . Das phenylunterschwefl. Kupfer bildet krystallinische Krusten; aber weder das Kalk-, noch das Natronsalz krystallisirt so gut als das Barytsalz.

H. Kolbe und F. Gauhe (1) haben die *Phenolsulfosäure* Phenolsulfosäure. direct nitirt und chlorirt und zwar wendeten sie hierbei das durch mehrstündiges Erhitzen einer Mischung gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure und krystallisirten Phenols auf 100° und Sättigen mit Kali erhaltene rohe phenolsulfos. (oxyphenolschwefels.) Kali an. Hat man die Phenolsulfosäure durch Zusammenbringen von Phenol und Schwefelsäure in der Kälte bereitet, so erhält man bei darauf folgendem Nitriren wesentlich braune unkrystallisirbare Körper.

Zerreibt man obiges fein gepulverte Kalisalz mit seinem gleichen Gewicht Salpeter, übergießt es mit Schwefelsäure (1 Th. auf 1 Th. Salpeter und 5 Th. Wasser) und erwärmt auf freiem Feuer bis zur beginnenden Gasentwicklung, so entweichen nur wenig rothe Dämpfe und man erhält eine gelbe breiige Masse. Diese wird zur Entfernung von Nitrophenol mit Weingeist, dann mit Aether

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 71; J. pr. Chem. CVI, 223; Zeitschr. Chem. 1869, 231; Chem. Centr. 1869, 401; Bull. soc. chim. [2] XI, 73.



Phenolsulfosäure.

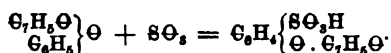
behandelt und durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man *mononitrophenolsulfos.* Kali  $C_6H_4(NO_2)O \cdot SO_3K$ . in gelben sternförmig gruppirten Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser leicht löslich sind. Die *freie Säure*. wurde aus dem Kalisalz durch Zersetzen mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Weingeist erhalten. Sie bildet farblose, kurze, wetzsteinförmige Krystalle, die an der Luft zerfließen. Bei der Behandlung mit Schwefelammonium liefert sie weisse Krystalle, welche beim Abdampfen an der Luft sich braunroth färben (wahrscheinlich eine Amidosäure). Die Säure giebt zwei Reihen von Salzen mit 1 oder 2 Aeq. Metall. Uebersättigt man die Säure mit Ammoniak, so krystallisirt beim Eindampfen der Lösung das *Diammoniumsalz*  $C_6H_5(NO_2) \cdot (NH_4)O(SO_3NH_4)$  in bräunlich-gelben, in Wasser leicht löslichen Prismen. Das *Dibaryumsalz*  $C_6H_5(NO_2)BaO(SO_3Ba) + 2H_2O$  (bei 100° getrocknet) hinterbleibt beim Abdampfen in orangeroten kleinen undeutlichen Krystallen, die bei 170 bis 180° wasserfrei werden. Das *Bleisalz*  $C_6H_4(NO_2)O \cdot SO_3Pb$  wird durch Kochen von überschüssiger Säure mit kohlen. Blei in kurzen dicken gelben Nadeln erhalten. Das *Kupfersalz*  $C_6H_4(NO_2)O \cdot SO_3Cu$ , in analoger Weise dargestellt, hinterbleibt beim Eindampfen als gelbgrüne undeutlich krystallinische Masse. Die Säure scheint, soweit man nach den vorliegenden Angaben beurtheilen kann, mit der von Kekulé (1) aus Mononitrophenol durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure dargestellten Mononitrophenolsulfosäure nur *isomer* zu sein.

Mischt man 10 Th. des rohen *phenolsulfos. Kali's* mit 3 Th. chlors. Kali und setzt 22 Th. roher käuflicher Salzsäure hinzu, so verwandelt sich die Flüssigkeit bald in

(1) Kekulé, Lehrb. der organ. Chemie III, 235.

eine breiartige Krystallmasse. Bei zu lebhafter Reaction muß man hierbei abkühlen. Die durch Filtration erhaltene Krystallmasse wird zuerst mit absolutem Weingeist oder Aether gewaschen, hierauf aus kochendem Wasser umkrystallisirt und hierdurch *dichlorphenolsulfosaures Kali*  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\Theta \cdot \text{SO}_3\text{K}$  in weissen glänzenden Schuppen erhalten. Die daraus wie oben dargestellte *freie Säure* krystallisirt in farblosen rhombischen zerfließlichen Tafeln. Durch Sättigen mit Baryt, Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, erhält man beim Eindampfen das Dibaryumsalz  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\Theta\text{Ba} \cdot \text{SO}_3\text{Ba} + 2\text{H}_2\Theta$  (bei 100° getrocknet) in weissen Krystallkrusten.

Nach A. Engelhardt und P. Latschinoff (1) entstehen bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf *Benzoësäurephenyläther*, je nach der Quantität der angewandten Schwefelsäure und der Temperatur, verschiedene Körper. Kühlt man den das Phenylbenzoat enthaltenden Kolben mit Schnee ab, so bildet sich zunächst *Benzoylparaphenolsulfosäure* :

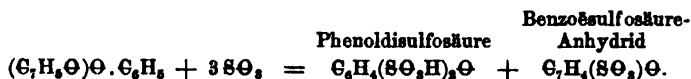


Da hierbei eine zähe Masse entsteht, welche den Aether umgibt und die Wirkung der Schwefelsäure verhindert, so unterbreche man die Operation, ehe noch die theoretische Menge Schwefelsäure zugefügt ist. Im anderen Fall erhält man nur wenig von dieser Säure, dagegen entsteht, obgleich auch bei einem Ueberschuß von Schwefelsäure viel Phenylbenzoat unverbunden bleibt, eine andere Säure, die nach der Analyse des Barytsalzes wohl  $\text{C}_6\text{H}_5 \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{SO}_3\text{H})_2 \\ \Theta \cdot \text{C}_7\text{H}_5\Theta \end{smallmatrix} \right\}$ , möglicherweise jedoch auch Benzoylsulfo-Phenoldisulfosäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{SO}_3\text{H})_2 \\ \Theta \cdot \text{C}_7\text{H}_5(\text{SO}_3\text{H})\Theta \end{smallmatrix} \right\}$  ist. — Kühlt man nicht ab und

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 75; Bull. soc. chim. [2] X, 272.

Phenoldisulfosäure.

wendet einen Ueberschuß von Schwefelsäure an, so erhitzt sich das Gemenge stark und beim Behandeln des Productes mit Wasser erhält man Benzoësulfosäure und Phenoldisulfosäure :



Stets bilden sich neben der Benzoylparaphenolsulfosäure noch andere Säuren; die Abscheidung der erstern ist jedoch leicht, da ihr Barytsalz in kaltem Wasser fast unlöslich, die der übrigen Säuren leicht löslich sind. Zur Darstellung derselben leitet man in einen mit Schnee gekühlten Kolben auf das Phenylbenzoat die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure, bis eine gelbliche zähe Masse entsteht, vermeidet aber jeden Ueberschuß an Schwefelsäure. Dann zieht man die gebildeten Säuren mit Wasser aus und sättigt mit kohlen. Baryt. Der überschüssige kohlen. Baryt wird einige Male mit Wasser ausgekocht, wobei sich beim Erkalten das Barytsalz der Benzoylparaphenolsulfosäure als weißes, in kaltem Wasser fast unlösliches Pulver abscheidet.

Man erhält so nur wenig der Säure, auch zersetzt sich die wässerige Lösung beim Kochen. Besser stellt man sie aus Paraphenolsulfosäure und Benzoylchlorid dar, indem man zunächst gleiche Molecule  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur völligen Bindung des Phenols mischt und sobald die Flüssigkeit durch Wasser nicht mehr getrübt wird, 2 Mol. Benzoylchlorid zugießt. Das Gemisch erwärmt sich von selbst, es entweicht Salzsäure und das Ganze erstarrt zuletzt zu einer festen Masse. Man beschleunigt die Reaction durch gelindes Erwärmen in Wasser und zieht dann mit kaltem Wasser aus. Ungelöst bleiben Phenylbenzoat, Benzoësäure und ein indifferentes Oel. Letzteres entsteht in Folge der Gegenwart von Metaphenolsulfosäure im rohen Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol, auf welche Benzoylchlorid ganz anders einwirkt, als auf

Paraphenolsulfosäure. Durch Behandlung der wässerigen Lösung mit kohlen. Baryt erhält man den benzoylparaphenolsulfos. Baryt, und in der Mutterlauge bleibt ein leicht lösliches, noch nicht näher untersuchtes Barytsalz. Phenolsulfosäure.

Man erhält die Benzoylparaphenolsulfosäure am leichtesten bei Anwendung reiner Paraphenolsulfosäure. Das Kalisalz der Paraphenolsulfosäure wird mit etwas überschüssigem Benzoylchlorid übergossen und im Luftbad einige Stunden lang auf 140 bis 150° erhitzt. Es entweicht Salzsäure und das überschüssige Benzoylchlorid. Den trockenen Rückstand wäscht man mit Aether zur Befreiung von Benzoylchlorid und Benzoësäure und krystallisirt aus siedendem Wasser um. Beim Erkalten scheiden sich Krystallnadeln von schwerlöslichem benzoylparaphenolsulfos. Kali aus. Die übrigen Salze dieser Säure sind wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Man erhält sie daher aus dem Kalisalz durch doppelte Umsetzung als Niederschläge. Das *Kalisalz*  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{K})\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$  löst sich leicht in siedendem, wenig in kaltem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in langen Krystallnadeln aus. Es löst sich in siedendem Weingeist und krystallisirt daraus in flachen glänzenden Nadeln. Beim Erwärmen mit Salzsäure zerfällt es unter Abscheidung von Benzoësäure; ähnlich beim Digeriren mit Kalilösung. Das *Barytsalz*  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{Ba})\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$  ist wenig löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem. Es scheidet sich aus der heissen Lösung beim Erkalten in Büscheln feiner Nadeln aus. Ihm ähnlich ist das *Kalksalz*  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{Ca})\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ . Das *Bleisalz*  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{Pb})\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  ist wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser. Es krystallisirt in warzenförmigen Nadelbüscheln. Das *Magnesiumsalz* ist wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser; krystallisirt in glänzenden Blättchen. Das *Kupfersalz*  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{Cu})\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O}$  bildet blaue Blättchen, die beim Erwärmen unter Wasserverlust farblos werden. Das *Silbersalz*  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{Ag})\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$  krystallisirt in Blätt-

Phenolsulfosäure. chen und ist in siedendem Wasser leichter löslich als in kaltem.

Erwärmt man metaphenolsulfos. Kali mit Benzoylchlorid im Luftbad auf 140 bis 150°, so schmilzt das Gemenge; selbst nach 7 stündigem Erhitzen ist die Masse noch flüssig und wird beim Erkalten teigig. Durch Aether wurde die gebildete indifferente Verbindung entfernt und es blieb ein Rückstand von Chlorkalium und etwas benzoylparaphenolsulfos. Kali (von einer Verunreinigung des Metasalzes durch Parasalz herrührend). Um die indifferente Verbindung zu erhalten, wurde das teigige Product mit Wasser behandelt, zur Zerstörung des Benzoylchlorids, die Benzoësäure hierauf mit Kalilauge entfernt und die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung, über Chlorcalcium entwässert, hinterläßt beim Verdunsten ein röthliches Oel, unlöslich in Wasser und Kalilauge, schwefelhaltig, das nicht analysirt wurde. Mit alkoholischer Kalilauge gekocht zerfällt es in benzoës. Kali und das Kalisalz einer Sulfosäure. Die Reaction verläuft wahrscheinlich folgendermaßen :



Engelhardt und Latschinoff nehmen an, die Para- und Metaphenolsulfosäure verhielten sich zu einander, wie die Isäthionsäure und die Aetherschwefelsäure :



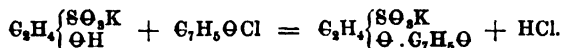
Eine Benzoylmetaphenolschwefelsäure könnte hiernach nicht existiren; ob indessen bei obiger Reaction nicht ein Uebergang der Meta- in die Parasäure möglich ist, bleibt noch ungewiss.

Analog der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Paraphenolsulfosäure bildet sich nach Engelhardt und Latschinoff (1) beim Erhitzen von *isäthions. Kali* mit Ben-

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 234; Bull. soc. chim. [2] X, 275.

zoylchlorid auf 150° in Aether unlösliches benzoylisäthions. Kali :

Benzoyl-  
isäthion-  
säure.



Durch Umkrystallisiren des in Aether unlöslichen Products aus Wasser und Weingeist wird das *Kalisalz* reif erhalten. Aus der heißen wässerigen Lösung scheidet es sich in durchsichtigen Tafeln ab, aus heißem Weingeist in dünnen Blättchen. Mit Salzsäure zersetzt es sich unter Abscheidung von Benzoësäure. Das *Barytsalz*  $C_6H_5\{SO_2Ba \atop O.C_7H_5O\} + \frac{1}{2} H_2O$  wird aus dem Kalisalz mit Chlorbaryum als Krystallmasse erhalten, kann jedoch, wenn auch schwieriger als das Kalisalz, ebenfalls durch directe Einwirkung von Benzoylchlorid auf isäthions. Baryt erhalten werden. Es löst sich leicht in kochendem Wasser, schwierig in kaltem. Aus der heißen wässerigen Lösung krystallisirt es in großen Tafeln. Es löst sich in kochendem Weingeist und krystallisirt beim Erkalten. Beim Glühen bläht es sich nicht auf und verbrennt sehr leicht zu schwefels. Baryt. Mit Blei- und Silbersalzen giebt das Kalisalz dieser Säure keine Niederschläge. — Auf äthylschwefels. Kali wirkt Benzoylchlorid erst bei 135° ein und liefert hierbei Aethylchlorid, Benzoëäther und saures schwefels. Kali :



Anschließend hieran untersuchten Engelhardt und Latschinoff (1) die Einwirkung des Benzoylchlorids auf die *Phenoldisulfosäure*  $C_6H_5.(SO_3H)_2.OH$  und die *Isäthionsulfosäure*  $C_6H_5.(SO_3H)_2.OH$  (Meves' (2) Oxäthylendisulfonsäure). — Die Phenoldisulfosäure wurde nach Kekulé und Leverkus (3) dargestellt; das erhaltene

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 270; Bull. soc. chim. [2] X, 277. —

(2) Jahresber. f. 1867, 558. — (3) Lehrbuch III, 236; Zeitschr. Chem. 1866, 693; im Ausz. Jahresber. f. 1866, 446, Anmerkung.

Phenoldisulfosäure.

Product mit Wasser verdünnt und mit kohlens. Baryt gesättigt, mit der Vorsicht, daß die Flüssigkeit etwas sauer bleibt, was die Krystallisation und Reinausscheidung des Salzes wesentlich erleichtert. Es wurden so aus 100 Grm. Phenol 250 Grm. des reinen, nur etwas gelblich gefärbten Barytsalzes erhalten, außerdem aus der Mutterlauge noch eine Menge weniger reinen Salzes. Das *Barytsalz*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{SO}_3\text{Ba})_2 \cdot \text{OH} + 4 \text{H}_2\text{O}$  verliert die größte Menge seines Krystallwassers (bis 14,5 pC.) schon bei 160°; die letzten Mengen desselben gehen aber erst bei 225° fort. Die Verfasser halten deshalb Kekulé's *Phenoldisulfosäure* für identisch mit Weinhold's (1) *Oxyphenylendisulfosäure* und Städeler's (2) *Phenetylendisulfonsäure*. Beim Zusammenbringen einer concentrirten Lösung des Barytsalzes mit einer heiß gesättigten Lösung von Barythydrat erhielten Sie Städeler's Tribaryumsalz, das sich bald in Kugeln, aus kleinen Schuppen bestehend ausschied. Das Barytsalz der bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzoësäurephenyläther erhaltenen Phenoldisulfosäure (S. 604) stimmt mit dem Kekulé'schen Salz völlig überein.

Das aus dem Barytsalz dargestellte, sehr gut krystallisirende Kalisalz wurde getrocknet und mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 140 bis 170° stundenlang erhitzt; es war aber keine Reaction wahrzunehmen. Das Kalisalz wurde hierauf in Wasser gelöst mit 1 Mol. Kalihydrat gemengt, um möglicherweise ein Trikaliums Salz zu erhalten, die Lösung zur Trockne verdampft und die trockene Masse nach mehrstündigem Erwärmen auf 150°, um Wasser auszutreiben, mit einem Ueberschuß an Benzoylchlorid erwärmt. Es trat Reaction ein, aber es bildete sich nur Benzoësäureanhydrid.

Die *Isäthionsulfosäure* wurde nach Meves dargestellt und ein in büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirtes

(1) Jahresber. f. 1867, 642. — (2) Jahresber. f. 1867, 640.

Kalisalz  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{SO}_3\text{K})_2 \cdot \Theta\text{H} + \frac{1}{2} \text{H}_2\Theta$  erhalten. Beim Erwärmen des getrockneten Kalisalzes mit Benzoylchlorid trat keine Reaction ein. Phenolsulfosäure.

O. Böhler (1) untersuchte die Sulfosäuren des Benzyls und einiger seiner Substitutionsproducte. Durch Kochen von *Benzylchlorid* mit neutralem schwefligs. Natron in ziemlich concentrirter Lösung löste sich ersteres allmählig auf und beim Erkalten der eingeeengten Lösung krystallisirte *benzylsulfos. Kali*  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$  in farblosen geradrhombischen Säulen aus. Die Krystalle verlieren bei 100 bis 150° vollständig das Wasser. Durch doppelten Austausch wurde hieraus das *Barytsalz*  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{Ba} + \text{H}_2\Theta$  in farblosen blätterigen, in Wasser ziemlich schwer löslichen Krystallen erhalten. Digerirt man dieses Salz mit verdünnter Schwefelsäure und sättigt hierauf mit Bleioxydhydrat, so erhält man *basisches Bleisalz*  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{Pb} + \text{PbH}\Theta$  in glänzenden Krystallen. Durch Einleiten von Kohlensäure in dessen wässrige Lösung stellt man das *neutrale Bleisalz* in wasserfreien glänzenden Krystallblättern dar. Auch das *Ammoniaksalz* und das *Kalksalz*  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\Theta$  und das *Silbersalz*  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{Ag}$  krystallisiren. Die *Benzylsulfosäure* wurde in farblosen, äußerst hygroskopischen Krystallen erhalten. Durch Auflösen des Barytsalzes in rauchender Salpetersäure wurde *nitrobenzylsulfos. Baryt*  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NO}_2) \cdot \text{SO}_3\text{Ba} + \text{H}_2\Theta$  in farblosen glänzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Durch Behandlung mit Schwefelsäure und Bleioxydhydrat wurde daraus ein in farblosen Nadeln krystallisirtes *basisches Bleisalz*  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NO}_2) \cdot \text{SO}_3\text{Pb} + \text{PbH}\Theta$  dargestellt. Das *neutrale Bleisalz*  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NO}_2) \cdot \text{SO}_3\text{Pb} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\Theta$  bildet leichter lösliche schöne Krystallnadeln. Benzylsulfosäure.

Das *Chlorbenzylchlorid*  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  tauscht beim Kochen mit schwefligs. Kali nur das in der Seitenkette

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 440; ausführl. in seiner Inaugural-Dissertation, Tübingen 1869.



Benzylsulfo-  
säure.

enthaltene Chlor aus. Das hierbei entstehende *monochlorbenzylsulfos*. Kali  $C_7H_4Cl \cdot SO_3K$  scheidet sich beim Erkalten in farblosen Krystallnadeln aus, die durch Behandlung mit Chlorbaryum in das *Barytsalz*  $C_7H_4Cl \cdot SO_3Ba + \frac{1}{2}H_2\theta$  sich umsetzen. Es bildet glänzende farblose Krystalle. Das wie oben dargestellte *basische Bleisalz*  $C_7H_4ClSO_3Pb + Pb\theta H$  bildet kleine silberglänzende Krystallschuppen.

Das *Chlorobenzol*  $C_6H_5 \cdot CHCl_3$  gab beim Kochen mit schwefligs. Kali nur wenig von einer nicht näher untersuchten Sulfosäure; die Hauptmenge verwandelte sich in Bittermandelöl, das mit dem entstandenen zweifach-schwefligs. Kali die bekannten leicht zersetzbaren Krystalle gab.

Xylolschwef-  
lige Säure.

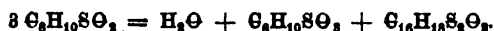
F. Lindow und R. Otto (1) haben durch Einwirkung von Natriumamalgam auf in reinem Aether gelöstes Sulfoxylolchlorid (aus Xylol von 139 bis 141° Siedepunkt) das *xylolschwefligs*. Natron erhalten :



Die xylolschweflige Säure wurde aus dem Natronsalz mit Salzsäure als Oel abgeschieden, mit Wasser gewaschen, in Barytwasser gelöst, zuletzt aus dem entfärbten und gereinigten Barytsalz mit Salzsäure abgeschieden und im Vacuum unter Sauerstoffabschluß getrocknet. Die *freie Säure*,  $C_8H_{10}SO_2$ , ist ein gelbliches Oel, in Wasser fast unlöslich, in Aether, Benzol und Alkohol leicht löslich. Sie läßt sich nicht unzersetzt destilliren und geht an der Luft in Xylolsulfosäure  $C_8H_{10}SO_3$  über. Sie reducirt Chromsäure und verhält sich gegen Lackmuspapier wie schweflige Säure. Die Salze werden durch Sauerstoff nicht verändert. Das *Barytsalz*  $(C_8H_9SO_2)_2 \cdot Ba + 2H_2\theta$  bildet weißse Blättchen, in heißem Wasser leicht, in heißem Weingeist schwieriger löslich. Das *Kalksalz*  $(C_8H_9SO_2)_2 \cdot Ca + 3H_2\theta$  gleicht

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 233; Chem. Centr. 1868, 765; Zeitschr. Chem. 1868, 87; Bull. soc. chim. [2] X, 147.

dem Barytsalz, doch ist es in Wasser etwas leichter löslich. Beide verlieren das Krystallwasser bei 140°. Das Natron- und Kalisalz sind in Wasser leicht löslich, ihre Lösungen geben mit salpeters. Silber und essigs. Blei schwere weisse, selbst in kochendem Wasser wenig lösliche Niederschläge. Der *Aethyläther*  $C_6H_5SO_2 \cdot C_2H_5$ , durch Kochen der Säure mit Weingeist und Salzsäure erhalten, ist eine bernsteingelbe, bei gewöhnlicher Temperatur kaum flüssige Masse, unlöslich in Wasser, aber löslich in Aether und Weingeist, nicht unzersetzt flüchtig. — Durch Chlor erhält man aus dieser Säure wieder *Sulfoxylochlorid*  $C_6H_5SO_2 \cdot Cl$ ; mit Zink und verdünnter Schwefelsäure *Xylolsulphhydrat*  $C_8H_{10}S$ , identisch mit dem von Yssel de Schepper (1) aus Sulfoxylochlorid dargestellten Product, das an der Luft fest wird, wahrscheinlich unter Bildung des *Bisulfids*  $\begin{matrix} C_8H_9 \\ C_8H_9 \end{matrix} \{ S_2$ . Mit schmelzendem Kalihydrat zerfällt sie in schwefligs. Kali und Xylol. Mit Wasser in geschlossenen Röhren auf 150 bis 160° erhitzt, liefert sie *Xylolsulfosäure* und *Oxyxylylbisulfid*:



Letzteres ist ein gelbes geruchloses Oel, unlöslich in Wasser und wässrigen Alkalien, leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol; mit Zink und Schwefelsäure giebt es sogleich *Xylolsulphhydrat*  $C_{16}H_{18}S_2O_3 + 6 H = 2 H_2O + 2 C_8H_{10}S$ . Mit Brom bildet es ein Substitutionsproduct, das sich theilweise in wässrigem Ammoniak unter Bildung von Bromammonium und eines sich krystallinisch abscheidenden Amids löst. Blei- und Silbersalze fällen die alkoholische Lösung des Oxyxylylbisulfids nicht. Mit salpetriger Säure bildet sich in Wasser lösliche Nitrosulfoxyloisäure, der unlösliche Antheil enthält ausser einem ölförmigen Product, das in Aether löslich ist, eine in Aether unlösliche krystallinische

(1) Jahresber. f. 1865, 557.

Masse, die bei 154 bis 155° schmilzt. Auch rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein. In rauchender Schwefelsäure löst sich die xylolschweifige Säure mit gelber, grüner, schliesslich indigblauer Farbe auf; beim Verdünnen mit Wasser erhält man braune harzige Flocken.

Cumolsulfosäuren.

O. Jacobsen (1) stellte eine vergleichende Untersuchung der Sulfosäuren der isomeren Kohlenwasserstoffe  $C_9H_{12}$  an. Das durch trockene Destillation von 1 Th. krystallisirter Cuminsäure mit 5 Th. Aetzkalk gewonnene Cumol (siedend bei 149 bis 151°) wurde in einem Gemenge aus gleichen Theilen englischer und rauchender Schwefelsäure gelöst, die verdünnte Flüssigkeit mit kohlen. Baryt gesättigt und aus dem Filtrat der cumolschwefels. Baryt gewonnen, welcher durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt, zur Darstellung der übrigen Salze und der freien Säure diente. Die Cumolsulfosäure krystallisirt unter der Luftpumpe über Schwefelsäure in kleinen perlmutterglänzenden Schuppen. Unter dem Mikroskop lassen sich kleine büschelförmig gruppirte Nadeln erkennen. Sie krystallisirt wasserfrei, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und zerfließt schnell an feuchter Luft. Beim Erhitzen giebt sie, ohne vorher zu schmelzen, Cumol und Schwefelsäure. Ihre kalt gesättigte wässerige Lösung beginnt erst zwischen 115 und 120° sich zu zersetzen. Das Kalisalz krystallisirt undeutlich in kleinen zerfließlichen Schuppen, ist äusserst leicht löslich in Wasser, in Alkohol, aber nicht in Aether löslich. Das Ammoniaksalz ist äusserst leicht löslich und zerfließlich. Die fast ganz eingedampfte Lösung geseht beim Erkalten an trockener Luft zu einer halbfüssigen Masse, die bei längerem Stehen über Schwefelsäure fest und krystallinisch wird. Das Kalksalz  $Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 + 2H_2O$  löst sich äusserst leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol und Aether. Es krystallisirt

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 85; Bull. soc. chim. [2] X, 463.

nur undeutlich in mikroskopischen Nadeln. Das *Strontiansalz*  $\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  bildet, über Schwefelsäure getrocknet, eine aus kleinen sternförmig gruppirten Nadeln bestehende Krystallmasse. Es löst sich in der Kälte schon in gleichen Theilen Wasser, etwas weniger leicht in Alkohol und Aether. Die kalt gesättigte wässerige Lösung erstarrt krystallinisch durch Ausscheidung von wasserfreiem Salz, wenn man sie auf etwa  $100^\circ$  erhitzt, und wird beim Erkalten wieder flüssig. Das *Barytsalz*  $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2$  krystallisirt, wie schon Gerhardt und Cahours (1) angeben, beim Erkalten der concentrirten Lösung in schönen perlmutterglänzenden Blättern; es ist wasserfrei. Es löst sich bei  $16^\circ$  in 30 Th. Wasser, bei  $60^\circ$  in 18 Th., bei der Siedehitze der gesättigten Lösung schon in weniger als 2 Th., so daß die concentrirte heiße Lösung beim Erkalten fast vollständig erstarrt. Auch Alkohol löst das Salz; durch Aether wird die gesättigte alkoholische Lösung krystallinisch gefällt. Das *Magnesiumsalz*  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt leicht in Formen des rhombischen Systems, von denen die einfachste die Combination  $\infty \text{P} 2. \bar{\text{P}} \infty$  zu sein scheint. Es löst sich in 3 bis 4 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur; in der Hitze nimmt die Löslichkeit rasch zu. Das Zinksalz bildet wasserhaltige sechseckige Tafeln, bei gewöhnlicher Temperatur schon in weniger als gleichen Theilen Wasser löslich. Das *Kupfersalz* erhält man durch langsames Verdunsten über Schwefelsäure in blaugrünen, mikroskopischen, verfilzten Nadeln, die bei längerem Stehen im Exsiccator unter theilweisem Verlust ihres Krystallwassers gelbgrün werden. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Das *Bleisalz*  $\text{Pb}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt leicht in Gruppen kleiner glasglänzender Tafeln. Es löst sich schon in gleichen Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur und ist

(1) Ann. Chem. Pharm. XXXVIII, 90.

Cumolsulfosäuren.

auch in Alkohol sehr leicht löslich; Aether fällt es aus dieser Lösung. Das *Silbersalz*  $\text{AgC}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3$  krystallisirt im Dunkeln in kleinen baumförmig gruppirten Nadeln, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist. Die verdünnte Lösung verträgt Siedehitze. Das trockene Salz zersetzt sich erst bei etwa  $140^\circ$ , bräunt sich aber schnell am Licht. Von allen diesen Salzen ist das Barytsalz das bei gewöhnlicher Temperatur am Wenigsten leicht lösliche und deshalb am leichtesten rein zu gewinnen. Unlöslich ist nur ein basisches Bleisalz, das man durch Fälln anderer Salze mit Bleiessig erhält.

Aus der bei Behandlung von *Styron* (Siedepunkt  $245$  bis  $252^\circ$ ) mit concentrirter Schwefelsäure erhaltenen harzartigen Masse läßt sich durch Wasser eine Säure ausziehen, die ein lösliches Barytsalz bildet. Am Reichlichsten wird diese Säure erhalten, wenn englische Schwefelsäure mit etwa  $\frac{1}{4}$  rauchender Schwefelsäure langsam in abgekühltes flüssiges *Styron* getropft wird. Die Salze dieser Säure unterscheiden sich nur sehr wenig von denen der Cumolsulfosäure. Das *Barytsalz*  $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2$  krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern, wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in mikroskopischen, garbenförmig vereinigten Nadeln gefällt. Es hat bei  $100^\circ$  etwa dieselbe Löslichkeit, wie der cumolschwefels. Baryt, ist aber in der Kälte leichter löslich; es löst sich bei  $10^\circ$  in 17 Theilen Wasser. Die *freie Säure* krystallisirt leichter, als die Cumolsulfosäure; aus der alkoholischen Lösung wurde sie in kleinen prismatischen Krystallen erhalten. Das *Ammoniaksalz* ist weniger zerfließlich und leichter krystallisirbar; das Bleisalz dagegen ist leichter löslich, als das entsprechende cumolschwefels. Salz. Es konnte nur aus Alkohol in kleinen, sehr hygroskopischen Nadeln erhalten werden. Bleiessig fällt aus den Salzlösungen ein unlösliches basisches Bleisalz. Das Kupfersalz ist dem der Cumolschwefelsäure sehr ähnlich und, wie alle andere Salze dieser Säure, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Bei 166° siedendes *Isocumol* (Pseudocumol aus Steinkohlenöl vgl. S. 366) wurde in einem Gemenge gleicher Theile rauchender und englischer Schwefelsäure gelöst, die Lösung in Wasser gegossen und mit kohlen. Baryt in der Wärme gesättigt. Das ziemlich schwer lösliche Barytsalz kann durch Umkrystallisiren sehr leicht gereinigt und zur Darstellung der übrigen leichter löslichen Salze benutzt werden. Die *Isocumolsulfosäure* krystallisirt aus der über Schwefelsäure verdunsteten syrupdicken Lösung in kleinen regulären Würfeln. Sie zerfließt an freier Luft und wird aus der gesättigten alkoholischen Lösung durch Aether krystallinisch gefällt. Sie schmilzt erst bei der Temperatur, bei der sie in Isocumol und Schwefelsäure zerfällt. Sie ist wasserfrei. Das *Kalisalz*  $K \cdot C_9H_{11}SO_3 + H_2O$  krystallisirt aus der heiß gesättigten Lösung in sechsseitigen Tafeln des rhombischen Systems (anscheinend  $\infty \bar{P} \infty$ .  $\infty \bar{P} \infty$ .  $\bar{P} \infty$ ). Das eingetrocknete Salz zeigt auf der Oberfläche lebhaften Perlmutterglanz. Es löst sich bei 20° in  $1\frac{1}{2}$  Th. Wasser, bei 100° in weniger als  $\frac{3}{4}$  Th. Das *Natronsalz* ist noch leichter löslich und krystallisirt nur schwierig in undeutlichen Blättchen. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt aus der heiß gesättigten Lösung ähnlich dem Kalisalz. Das *Kalksalz*  $Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 + H_2O$  wird während des Verdampfens der Lösung im Wasserbad in Krusten erhalten, die aus mikroskopischen spießigen Nadeln bestehen. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in circa 4 Theilen Wasser; seine Löslichkeit nimmt in der Hitze nicht zu. Bei sehr langsamer Verdunstung in gewöhnlicher Temperatur erhält man ein deutlich krystallinisches Salz  $Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 + 2H_2O$ . Das *Strontiansalz* bildet ähnliche, nur etwas deutlicher krystallinische Krusten, wie das Barytsalz. Es löst sich bei 16° in 5,3 Th. Wasser, in der Hitze nur wenig reichlicher. Das *Barytsalz*  $Ba(C_9H_{11}SO_3)_2 + H_2O$ , schon von Beilstein und Kögler (1) untersucht, scheidet sich beim Verdampfen der Lö-

(1) Jahresber. f. 1865, 559.

Cumolensulfosäuren.

sung auf der Oberfläche in harten krystallinischen Krusten ab, die unter dem Mikroskop eine wawellitartige Structur zeigen. Nur bei äußerst langsamer Verdunstung in gewöhnlicher Temperatur erhält man es in größeren dichten kugeligen Aggregaten sehr kleiner Nadeln, ähnlich dem xylolsulfos. Baryt von Fittig und Glinzer (1). Das Salz löst sich bei 18° in 27 Thl., bei 100° in 16 Thl. Wasser; in absolutem Alkohol und in Aether ist es unlöslich. Das *Magnesiumsalz*  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  bildet undeutlich krystallinische Krusten; es löst sich bei 18° in 8 Thl. Wasser, in der Hitze kaum reichlicher. Das Krystallwasser entweicht erst über 100°. Das *Mangansalz*  $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$  ist schon bei gewöhnlicher Temperatur in gleichen Theilen Wasser löslich und krystallisirt beim langsamen Erkalten der heiss gesättigten Lösung in undeutlichen rhombischen Blättchen; etwas besser krystallisirt es aus Alkohol. Das *Zinksalz*  $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in kleinen rhombischen Tafeln, das *Kobaltsalz*  $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$  in kleinen fleischrothen, zu rundlichen Gruppen vereinigten rhombischen Blättchen, die bei 100° 4 Mol. Wasser abgeben und rosenroth, bei stärkerem Erhitzen vorübergehend blau werden. Das *Kupfersalz*  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$  ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt schlecht in hellblaugrünen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Massen. Das *Bleisalz* krystallisirt undeutlich in warzenförmigen Gruppen. Es löst sich sehr leicht in Alkohol und bei gewöhnlicher Temperatur schon in 1½ Th. Wasser. Durch Bleiessig entsteht auch in den Lösungen der isocumolschwefels. Salze ein unlöslicher Niederschlag. Das *Silbersalz*  $\text{Ag} \cdot \text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3$  ist einigermassen schwer löslich. Es bildet wasserfreie krystallinische Krusten. Die kalt gesättigte Lösung verträgt Siedehitze. Am Licht bräunt sich das Salz schnell.

(1) Jahresber. f. 1865, 537.

Die Darstellung des Mesitylens geschah nach Fittig's (1) Angabe. Eine reichlichere Ausbeute erhält man, wenn man die Mischung des Acetons (2 Vol.) mit dem Schwefelsäurehydrat (1 Vol.) in einer Retorte mit langem, aufwärts gerichtetem Kühlrohr vornimmt, so daß das bei der freiwilligen Erhitzung sich verflüchtigende Aceton wieder zurückfließt. Erst nach dem Erkalten mengt man so viel Sand hinein, daß ein dicker Brei entsteht, und läßt dann die Destillation beginnen. Aus 1 Kilogramm reinem Aceton wurden 110 Grm. zwischen 163 und 170° siedenden Mesitylens gewonnen. Dieses rohe Product wurde mit einem Gemenge aus gleichen Volumen englischer und rauchender Schwefelsäure gemischt und fand die Lösung unter nur geringer Bräunung und fast ohne Wärmeentwicklung statt. Schon nach wenigen Minuten begann die Lösung zu krystallisiren und wurde bald vollständig fest. Eine kleine Menge eines andern Kohlenwasserstoffs blieb bei dieser Behandlung ungelöst. Er löste sich in gelinde erwärmter rauchender Schwefelsäure und die so erhaltene Säure gab Salze, die sich von denen der Mesitylensulfosäure völlig unterschieden. Am Zweckmäßigsten dürfte es sonach sein, nur gewöhnliches Schwefelsäurehydrat zur Lösung des unreinen Mesitylens anzuwenden. Die *Mesitylensulfosäure* wurde in Wasser gelöst und gab direct sehr reines Barytsalz, das umkrystallisirt und zur Darstellung der übrigen Verbindungen benutzt wurde. Die *freie Säure*  $C_6H_3SO_3$  +  $2H_2O$  erhält man beim langsamen Verdunsten der syrupdicken Lösung über Schwefelsäure als großblättrig krystallisirte Masse. Die einzelnen Krystalle sind sechsseitige Tafeln. Die Säure ist nicht zerfließlich, schmilzt nahe bei 100° und zerlegt sich bei weiterem Erhitzen in Mesitylen und Schwefelsäure. Das *Kalialsalz*  $KE_3H_{11}SO_3 + H_2O$  krystallisirt in meistens zu rundlichen Gruppen ver-

Cumolisulfosäuren.



Gemolsulfosäuren.

einigten seideglänzenden Blättchen. Es löst sich bei 12° in 7 Th. Wasser; Alkohol löst es in der Kälte etwas weniger reichlich. Die Löslichkeit nimmt bei beiden Lösungsmitteln mit der Temperatur sehr rasch zu. Aus der alkoholischen Lösung fällt durch Aether das Salz allmählig in kugelförmigen Aggregaten. Das *Ammoniumsulfat*  $(\text{NH}_4)_2\text{Ga}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Durch langsames Erkaltenlassen wird es in rhombischen Tafeln erhalten. Das Krystallwasser entweicht bei 110°; bei 250° schmilzt das Salz unter Zersetzung und es sublimirt eine in Wasser unlösliche, in Alkohol und besonders in Aether leicht lösliche Substanz, wahrscheinlich Mesitylensulfamid. Das *Kalksalz*  $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  bildet deutliche harte wasserklare Krystallkrusten, die an trockener Luft verwittern. Ebenso verliert das *Strontiansalz*, das in großen, sternförmig zusammengestellten Blättern erhalten werden kann, leicht sein Wasser. Das *Barytsalz*  $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt aus der nicht zu concentrirten heißen Lösung in langen flachen, zweiseitig zugespitzten Prismen, bei sehr langsamer Krystallisation in mehr tafelförmigen, kürzeren aber breiteren Krystallen, aus Alkohol in äußerst zarten irisirenden Blättchen. Es löst sich bei 18° in 15 Th. Wasser, die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur rasch zu. An trockener Luft verwittert es sehr leicht. 8 Mol. Wasser verliert es schon bei niedrigerer Temperatur, das letzte erst über 100°. Das *Kobaltsalz*  $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in zierlichen Gruppen glänzender fleischrother Blättchen. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das bei 100° getrocknete Salz ist rosenroth und scheint noch 4  $\text{H}_2\text{O}$  zu enthalten; das entwässerte Salz ist schön ultramarinblau. Das *Kupfersalz*  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in kugeligen Aggregaten seideglänzender, weißgrüner Blättchen; bei 100° getrocknet ist es grasgrün und wasserfrei. Es löst sich bei 10° in 17 Th. Wasser, viel reichlicher in der Hitze. Die eingedampfte Lösung des *Bleisalzes*  $\text{Pb}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 +$

9 H<sub>2</sub>O erstarrt beim Erkalten zu einer großblättrig-krySTALLINISCHEN Masse von starkem Perlmutterglanz. Es löst sich bei 20° in 6,4 Th. Wasser, ist auch in Alkohol leicht löslich. Es verwittert sehr schnell; bei etwa 200° beginnt es sich zu zersetzen. Ein in Nadeln krystallisirendes Bleisalz, wie Hofmann (1) beschrieben, konnte nicht erhalten werden. — Die Säure aus dem oben erwähnten, dem Mesitylen beigemengten, schwerer löslichen Kohlenwasserstoff wurde in reichlicherer Menge aus dem über 180° übergegangenen Theil des Mesitylens erhalten. Das bei 180 bis 230° erhaltene Destillat wurde wiederholt über Natrium destillirt, der bei 195 bis 210° siedende Theil, wohl Tetramethylbenzol, für sich aufgefangen und in rauchender Schwefelsäure gelöst. Das durch Sättigen mit kohlens. Baryt erhaltene *Barytsalz*, wahrscheinlich Ba(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, schied sich beim Verdampfen des Filtrats in schwer löslichen, harten, undeutlich krystallinischen Krusten an der Oberfläche ab. Es wurde nochmals gelöst und wieder durch Verdampfen abgeschieden. In deutlich krystallinischem Zustande wurde es aus der Lösung des Kalisalzes durch Chlorbaryum allmählig gefällt. Es zeigt große Aehnlichkeit mit dem isocumolsulfos. Baryt, ist aber weit weniger löslich. In der Hitze nimmt seine Löslichkeit nur sehr wenig zu. Das *Kalisalz* ist leicht löslich in Wasser, krystallisirt aus der heißen alkoholischen Lösung beim Erkalten in kleinen verfilzten Nadeln. Der Verfasser versuchte vergebens den erwähnten Kohlenwasserstoff aus dem Steinkohlentheeröl zu erhalten.

Die Darstellung des Methyläthylbenzols geschah nach der Methode von Fittig (2), nur wurde statt des Bromäthyle Jodäthyl verwendet. In ein durch Eis gekühltes Gemisch aus 5 Th. Monobromtoluol (172 bis 180°), 4 Th. Jodäthyl und 5 Th. Aether wurden 2 Th. Natrium einge-

(1) Jahresber. f. 1849, 445. — (2) Jahresber. f. 1865, 587.

Cumolsulfo-  
säuren.

tragen. Die Einwirkung begann erst, als in gelinder Wärme ein Theil des Aethers abdestillirt wurde. Der Aether wurde durch Destillation getrennt und aus dem Rest durch fractionirte Destillation fast reines *Methyläthylbenzol* (152 bis 160°) gewonnen. Das *Barytsalz* der Methyläthylbenzolsulfosäure (Aethyltoluolsulfosäure) ist weit leichter in Wasser löslich, als irgend eines der isomeren Salze. Es krystallisirt nur schwierig in kleinen sternförmigen Gruppen. Das *Kalisalz* ist ebenfalls sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in mikroskopischen, büschelförmig vereinigten Nadeln. Aus Alkohol krystallisirt, bildet es deutlichere kleine prismatische Krystalle.

Das Phoron wurde theils durch Destillation reiner krystallisirter Camphersäure mit Aetzkalk nach Gerhardt und Liès-Bodard (1) dargestellt, theils nach Fittig (2) durch wochenlange Einwirkung von Aetzkalk auf Aceton. Bei der Darstellung des Phoron-Cumols durch wiederholte Destillation des Phorons über Phosphorsäureanhydrid [Gerhardt und Liès-Bodard; Fittig (3)] ist ein beträchtlicher Verlust durch Bildung höher siedender Nebenproducte nicht zu vermeiden. Günstigere Resultate erhielt der Verfasser als er das Phoron in eine Retorte auf schmelzendes Chlorzink tropfen liefs, mit dem Destillat die Operation wiederholte und fractionirte (152 bis 160°). Die durch Auflösen des *Phoron-Cumols* in Schwefelsäure, Sättigen mit kohlen. Baryt u. s. w. erhaltene Säure und ihre Salze sind übereinstimmend für Cumol aus Campher- und aus Aceton-Phoron. Eben so wenig macht es einen Unterschied, ob das Cumol mittelst Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink dargestellt ist. Dagegen sind die Sulfosäure des Phoron-Cumols und ihre Salze unverkennbar von den aus Cuminsäure-Cumol dargestellten Verbindungen verschieden.

(1) Jahresber. f. 1849, 313. — (2) Jahresber. f. 1859, 344. —

(3) Jahresber. f. 1859, 344, Anmerk. 4.

Die *Sulfosäure* des Phoron-Cumols krystallisirt beim langsamen Verdunsten ihrer Lösung über Schwefelsäure in mikroskopischen Würfeln, wie die Isocumolsulfosäure. Sie ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich. Das *Barytsalz* krystallisirt nur undeutlich. Beim Verdampfen oder Erkalten seiner Lösung scheidet es sich fast nur an der Oberfläche in krystallinischen, nicht glänzenden Krusten ab. Das Salz löst sich bei 12° in 15 bis 16 Th. Wasser, in der Hitze nimmt die Löslichkeit nur wenig zu. Alkohol löst es weniger reichlich und durch Aether wird selbst die verdünntere alkoholische Lösung gefällt. Das Salz ist wasserfrei. Das *Strontiansalz* ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt schwierig. Aus der kalt gesättigten Lösung scheidet sich beim Erhitzen kein Salz aus, die Verbindung ist im Gegentheil noch reichlicher löslich. Auch das *Kalksalz* ist sehr leicht löslich und scheidet sich beim Verdunsten in undeutlich krystallinischen Krusten auf der Oberfläche ab. Das *Bleisalz* ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Es krystallisirt nur schwierig in mikroskopischen, sternförmig oder büschelförmig gruppirten Nadeln, bei sehr langsamem Verdunsten in kleinen prismatischen Krystallen. Bleiessig fällt ein unlösliches basisches Bleisalz. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt aus der sehr concentrirten wässerigen Lösung in kleinen wohlausgebildeten rhombischen Krystallen, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, aber nicht zerfließlich. — Die Angabe Church's (1), daß durch Destillation von nelkens. Baryt ein Kohlenwasserstoff  $C_9H_{12}$  entstehe, wurde durch den Versuch nicht bestätigt. Jacobsen erhielt, neben sehr kleinen Mengen eines in Kalilauge unlöslichen Oels (2), wesentlich unveränderte Nelkensäure.

(1) Jahresber. f. 1855, 634. — (2) Vgl. Calvi, Jahresber. f. 1856, 474.

Naphtalin-  
sulfosäuren.

V. Merz (1) hat die durch Behandlung von Naphtalin mit concentrirter Schwefelsäure entstehenden *zwei Mono-sulfosäuren* näher untersucht. Er erhitzte 4 Th. Naphtalin mit etwa 3 Th. concentrirter Schwefelsäure 8 bis 10 Stunden im Wasserbad, goß hierauf die Flüssigkeit in die zehnfache Menge heißes Wasser, trennte die Lösung von abgeschiedenem Naphtalin und sättigte sie mit kohlen. Blei. Die Lösung der Bleisalze scheidet zuerst ein als *β-naphtalinsulfos. Blei* bezeichnetes Salz aus, späterhin krystallisirt beim Einengen *α-naphtalinsulfos. Blei*.

Das *α-naphtalinsulfos. Blei* ist durch Umkrystallisiren aus 10 bis 12 Th. kochendem Weingeist leicht zu reinigen; doch muß man zur Entfärbung einen Theil des Blei's mit Schwefelwasserstoff ausfällen und das Filtrat wieder mit kohlen. Blei sättigen. Das *Bleisalz der α-Säure*  $(C_{10}H_7SO_3)_2Pb + 3H_2O$  krystallisirt aus Wasser oder Weingeist in glänzenden weißen oder farblosen Blättchen, die bei 80° 2 Mol. Wasser verlieren. Es löst sich in 27 Th. Wasser oder in 11 Th. Weingeist (von 85 pC.) bei 10°. Das *Bleisalz der β-Säure* krystallisirt mit wechselndem Wassergehalt in dicken harten und hellgelb gefärbten Schuppen oder in cohärenten Krusten. Es löst sich erst in 115 Th. Wasser oder 305 Th. Weingeist von 10°. Das *Barytsalz der α-Säure*  $(C_{10}H_7SO_3)_2Ba + H_2O$  krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättern oder Schuppen, die das Wasser schon bei 80 bis 90° verlieren. Es löst sich in 87 Th. Wasser oder 350 Th. Weingeist bei 10°. Das *Barytsalz der β-Säure*  $(C_{10}H_7SO_3)_2Ba + H_2O$  bildet weiße feine Schüttppchen oder farblose glänzende Blättchen, die schon unter 100° das Krystallwasser verlieren. Es löst sich in 290 Th. Wasser oder 1950 Th. Weingeist bei 10°. Auch heißer Weingeist löst nur sehr wenig davon. Das *Kalksalz der α-Säure*  $(C_{10}H_7SO_3)_2Ca + 2H_2O$  krystallisirt

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 393; Bull. soc. chim. [2] X, 474.

aus heissem Wasser in kleinen farblosen Blättern. Es löst sich in 16,5 Th. Wasser oder in 19,5 Th. Weingeist bei 10°. Das *Kalksalz der  $\beta$ -Säure* krystallisirt leicht aus heissem Wasser in wasserfreien farblosen Blättern. Es löst sich in 76 Th. Wasser und in 437 Th. Weingeist von 10°. Das *Kalialsalz der  $\alpha$ -Säure*  $2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt aus Wasser oder Weingeist in schönen glänzenden weissen Blättern, die in 13 Th. Wasser oder in 108 Th. Weingeist bei 11° sich lösen. Das eben so zusammengesetzte *Kalialsalz der  $\beta$ -Säure* krystallisirt aus Wasser in Blättern, aus Weingeist in feinen büschelförmig gruppirten Nadeln, die schon bei 80° das Wasser verlieren und in 15 Th. Wasser oder in 115 Th. Weingeist löslich sind.

Die Salze der  $\beta$ -Säure verglimmen bei dem Erhitzen wie Zunder, die der  $\alpha$ -Säure verbrennen mit rufsender leuchtender Flamme. Die  $\beta$ -Säure ist beständiger als die  $\alpha$ -Säure; auf 200° mit Salpetersäure erhitzt zerlegt sie sich nur zum kleinsten Theil, die  $\alpha$ -Säure vollständig in Naphthalin und Schwefelsäure. Merz bemerkt, dass nach der jetzigen Anschauung über die Constitution des Naphthalins überhaupt nur zwei Monosulfosäuren desselben existiren könnten.

---

Nach einer vorläufigen Mittheilung von A. Strecker (1) <sup>Amide der Säuren.</sup> vereinigen sich die *Aldehyde* mit den *Säureamiden*, unter Austreten von Wasser, zu krystallinischen Verbindungen, welche durch Alkalien nicht verändert, durch Säuren aber leicht, unter Freiwerden des Aldehyds, zersetzt werden. Einige dieser Verbindungen werden im nächsten Bericht näher beschrieben werden.

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 650; Bull. soc. chim. [2] XII, 367.

Caprylamid.

E. Felletár (1) hat das *Caprylamid*,  $C_8H_{17}NO$ , durch längeres Zusammenstehen des (bei  $214^\circ$  siedenden) Caprylsäureäthyls mit wässerigem Ammoniak in perlmutterglänzenden dünnen Krystallblättern erhalten. Es schmilzt bei  $110^\circ$  und siedet über  $200^\circ$  unter Zersetzung. In Weingeist sowie in Aether ist es leicht löslich. Die ätherische Lösung scheidet beim Einleiten von trockener Salzsäure Krystalle ab, die bei fortgesetztem Einleiten der Säure sich wieder lösen, aber durch Verdunsten wieder erhalten werden. Es bildet ferner mit Antimonchlorid eine krystallinische Verbindung.

Formoben-  
soylamid.

N. Zinin (2) berichtet über den zuerst von Robiquet und Boutron-Charlard (3) durch Einwirkung von Chlor auf Bittermandelöl, dann von Winkler (4) durch Einwirkung des Chlors auf Bittermandelöl und Kirschchlorbeergeist erhaltenen, von Liebig (5) als benzoës. Benzoylwasserstoff,  $C_{21}H_{18}O_4$ , bezeichneten Körper, den Laurent (6) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Bittermandelöl darstellte und zuerst als benzoës. oder benzils. Benzoylwasserstoff ( $C_{23}H_{24}O_5$ ) betrachtete, dem er jedoch in Gemeinschaft mit Gerhardt (7), als nach der Gleichung  $3 C_7H_6O + NH_3 + H_2O = C_{21}H_{18}O_4 + NH_3$  entstanden, später die Formel  $C_{23}H_{18}O_4$  beilegen zu müssen glaubte. — Zinin studirte alle diese Reactionen und fand, daß fraglicher Körper sich stets bildet, wenn blausäurehaltiges Bittermandelöl mit einer starken Säure in Berührung kommt. Am besten wird hierzu Salzsäure verwendet, welche Säure auch die Bildung des Körpers bei der Einwirkung des Chlors auf Bittermandelöl und Kirschchlorbeergeist bewirkt. Rauchende und gewöhnliche

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 358. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. XIII, 168; Chem. Centr. 1868, 1115; Zeitschr. Chem. 1868, 709; Bull. soc. chim. [2] XII, 56. — (3) Berzelius' Jahresber. XI, 256. — (4) und (5) Berzelius' Jahresber. XVII, 288; Ann. Chem. Pharm. XVIII, 324; (und Pelouze) XIX, 289. — (6) Berzelius' Jahresber. XVIII, 361. — (7) Laur. u. Gerh., C. R. 1850, 117.

Formoben-  
soylamid.

Schwefelsäure geben stets zur Bildung des Körpers Anlaß, wenn die richtigen Mengen- und Temperaturverhältnisse eingehalten werden, aber sie liefern zugleich färbende, schwer zu entfernende fremde Körper. — Unter blausäurehaltiges Bittermandelöl bringt man etwa ein Viertel oder Fünftel seines Volums an rauchender, bei ungefähr  $+ 8^{\circ}$  gesättigter Salzsäure und läßt dann zugepfropft 1 bis 2 Stunden stehen, wobei die untere Schicht (Salzsäure) sich roth färbt. Man bewirkt dann langsam die Mischung der beiden Schichten und kühlt nöthigenfalls in kaltem Wasser. Die Flüssigkeit trennt sich bald in zwei Schichten: die untere wässrige hat ihr Volum vermindert und ist farblos geworden, während die Oelschicht sich grünlich-gelbbraun gefärbt hat. Nach 24 Stunden, während deren man 2 bis 3 Mal schüttelt, erstarrt die ganze Masse; man wäscht nun mit Wasser, dann mit kaltem Alkohol und erhält als Rückstand ein weißes krystallinisches Pulver, dessen Gewicht bis zu  $\frac{1}{3}$  der angewandten Menge Bittermandelöl betragen kann. Der von Alkohol befreite Rest des Bittermandelöls liefert mit Salzsäure keine Krystalle mehr, da er keine Blausäure mehr enthält; setzt man jedoch wieder Blausäure zu, so kann man wieder aufs Neue Krystalle erhalten. Auf diese Weise konnten ungefähr  $\frac{4}{5}$  des Bittermandelöls in die krystallinische Verbindung übergeführt werden. Diese ist fast unlöslich in Wasser, selbst in der Kochhitze, sehr schwer löslich in Aether, etwas löslicher in Benzol. 100 Theile verlangen 1360 Theile siedenden, 93 procentigen Alkohol zur Lösung; doch kann man dann unter fortwährendem Sieden 520 Theile Alkohol verjagen, ehe sich Krystalle abscheiden, so daß 100 Theile in 840 Theilen löslich sind. Beim Erkalten scheiden sich 94 Theile aus, 6 bleiben in Lösung bei  $20^{\circ}$ . 300 Theile siedenden Eisessigs lösen 100 Theile dieses Körpers, von denen 92 Theile beim Erkalten auskrystallisiren, 8 aber bei  $20^{\circ}$  in Lösung bleiben. Durch 2- bis 3maliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, stellt der Körper immer ein Krystallpulver dar;

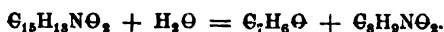


Formoben-  
zoylamid.

durch langsames Erkaltenlassen einer ungesättigten alkoholischen oder essigs. Lösung erhält man vierseitige Prismen von nicht ganz ein Millimeter Länge. Bei 120° verlieren sie nicht an Gewicht und werden nicht angegriffen; bei 195° schmelzen sie zu einer durchsichtigen farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt, wobei die Temperatur auf 190° bleibt, so lange noch eine Spur Flüssigkeit vorhanden ist. Der geschmolzene Körper ist verändert und gelb, er zersetzt sich bei der Destillation: man erhält dabei eine ölige, in Wasser unlösliche Masse und einen kohligen Rückstand, ein kleiner Theil des Körpers wird unzersetzt mit übergerissen. Kochende Salzsäure greift den Körper leicht an; mit Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre auf 120° erhitzt, zersetzt er sich gänzlich. Man erhält beim Erkalten zwei Schichten: eine hellbraune Oelschicht, die zum größten Theil aus Benzoylwasserstoff besteht und außerdem noch ein Oel (wahrscheinlich durch Salzsäure in der Hitze modificirte Mandelsäure) enthält, und eine wässrige Schicht, die mit Salmiakkrystallen erfüllt ist. — Wässrige Kali- und Natronlauge lösen bei gewöhnlicher Temperatur eine bestimmte Menge des Körpers, der durch Säuren unverändert wieder gefällt wird; erwärmt man jedoch, wenn auch nicht bis zum Sieden, so erhält man unter Zersetzung Ammoniakentwicklung und man findet im Rückstand nur die Producte der Einwirkung der Alkalien auf Benzoylwasserstoff, keine Spur eines Cyanids. Eben so wenig erhält man Cyansilber durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Silbernitrat. Eine alkoholische Lösung, zu der man Kalilauge oder Cyankalium setzt, liefert kein Benzoin. — Der Körper hat die Zusammensetzung  $C_{15}H_{13}NO_2 = 2C_7H_5O + CNH$ . — Mit 2 Theilen Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre 4 bis 5 Stunden lang auf 180° erhitzt, zerfällt er in Bittermandelöl und das Amid der Mandelsäure (Formobenzoylsäure  $C_8H_9NO_2$ ). Man entfernt den Benzoylwasserstoff mit Aether und erhitzt die wässrige Flüssigkeit zum

Sieden; beim Erkalten krystallisirt das Amid aus. Es löst sich in weniger als seinem gleichen Gewicht kochendem Wasser; 100 Th. einer bei 24° gesättigten Lösung enthalten 2,88 Th. 1 Th. siedender 93 procentiger Alkohol löst ungefähr 1 Th. der Verbindung; 100 Th. lösen bei 24° 8,68 Th. Die Krystalle sind sehr wenig löslich in Aether. — Seine Entstehung erklärt sich nach der Gleichung :

Formoben-  
zoylamid.



Es verändert sich nicht bei 120°; bei 131° schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich bei stärkerem Erhitzen bräunt und zersetzt, indem sie mit Hinterlassung eines kohligen Rückstands ein öliges Destillat liefert. Erhitzt man die Krystalle auf Platinblech, so verflüchtigen sie sich fast völlig, unter Verbreitung eines eigenthümlichen, an verbrannte Benzoë erinnernden Geruchs, der jedoch die Respirationsorgane nicht angreift. — Das Amid wird in der Kälte von Alkalien nicht merklich angegriffen, bei etwas höherer Temperatur jedoch beginnt Ammoniakentwicklung. Mit Barytwasser wurde es schon unter 100° vollständig zersetzt; erhitzt man zum Sieden, so ist die Zersetzung noch rascher beendigt, und man erhält, nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Eindampfen, *formobenzoyls. Baryt*  $C_{10}H_{14}BaO_6$  in kleinen rhombischen Tafeln. 1 Theil dieses Salzes löst sich in 6,17 Th. siedenden Wassers und 12,3 Th. Wasser von 24°. Es ist fast unlöslich in Alkohol und verliert nichts bei 120°. Das *Silbersalz*  $C_8H_7AgO_3$ , aus dem Barytsalz mit salpetersaurem Silber erhalten, ist ein weißer krystallinischer Niederschlag, der aus der heißen wässerigen Lösung beim Erkalten in nadelähnlichen langen rhombischen Tafeln krystallisirt. — Der Körper von Winkler und Laurent ist also ein eigenthümliches Amid oder ein Derivat des Formobenzoylamids von der Constitution :

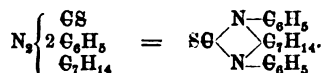
Formoben-  
zoylamid.

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\left\{\begin{smallmatrix}\text{OH} \\ \text{GO}\end{smallmatrix}\right.\cdot\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  — Seine Zersetzung in Formobenzoylamid und Bittermandelöl scheint eine vortheilhafte Methode zur Darstellung der Mandelsäure zu sein.

Aldehyd-  
derivate.

H. Schiff (1) setzte seine Untersuchungen (2) über die Aldehydderivate der Amide fort. Der früher als *Dibenzylharnstoff*  $\text{N}_2\left\{\begin{smallmatrix}\text{GO} \\ 2\text{C}_7\text{H}_6\end{smallmatrix}\right.$  bezeichnete Körper erwies sich als ein Gemenge, das außer dem Benzylharnstoff, der sich in seiner Zusammensetzung mehr dem Monobenzylharnstoff nähert (?), noch zwei stickstoffhaltige, kohlenstoffhaltige Körper enthält, wahrscheinlich Amaron und Lophin. Der nach Laurent und Gerhardt erhaltene Körper ist nicht Monobenzylharnstoff (wie Schiff früher annahm), weicht aber nur sehr wenig in der Zusammensetzung hiervon ab. — Durch die Einwirkung der Aldehyde auf Harnstoff bilden sich Verbindungen der Formel  $x\text{GH}_4\text{N}_2\Theta + y\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{m}}\Theta - z\text{H}_2\Theta$ , *condensirte Harnstoffe* (S. diesen Ber.). Schiff bemerkt, daß Säureamide auf Aldehyde nicht einwirken (vgl. dagegen Strecker S. 623), außer wenn der Wasserstoff des Amids durch organische Radicale ersetzt ist.

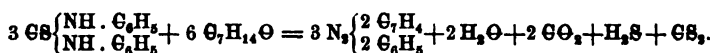
Unterwirft man *Ammoniumsulfocyanat* der Einwirkung des Oenanthols bei  $100^\circ$ , so findet keine Umwandlung statt. (Bei  $150$  bis  $160^\circ$  und in Gegenwart von Feuchtigkeit bildet sich *Diseptenoxysulfür*:  $\text{GH}_4\text{N}_2\text{S} + 2\text{C}_7\text{H}_{14}\Theta + \text{H}_2\Theta = 2\text{NH}_3 + \text{GO}_2 + \text{C}_{14}\text{H}_{28}\Theta\text{S}$ .) Läßt man dagegen Oenanthol auf Disulfocarbamilid einwirken, so findet Wasserausscheidung statt und es bildet sich ein *Disulfocarbamilid*, in dem die zwei noch vertretbaren Wasserstoffatome durch Septen vertreten sind:



(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 330. — (2) Jahresber. f. 1866, 439.

Arbeitet man mit wenigen Gramm, so ist nach kurzer Zeit ein großer Theil umgewandelt. Man zieht mit Aether aus, der Disulfocarbanilid nicht löst, verdunstet und trocknet zuletzt über Schwefelsäure. Es bleibt eine gelbe, undeutlich krystallinische Masse von ranzigem Geruch und sehr bitterem Geschmack. Die Verbindung ist zwar in Schwefelsäure löslich, bildet aber keine Salze, und es fehlen ihr alle basischen Eigenschaften. Arbeitet man in größeren Mengen, so bildet sich stets in geringer Menge ein nicht krystallisirendes Product, das Diseptendiphenamid  $N_2 \left\{ \begin{smallmatrix} 2 C_7H_{14} \\ 2 C_6H_5 \end{smallmatrix} \right.$ . Dieser Körper ist das einzige Product der Einwirkung bei 150 bis 160° :

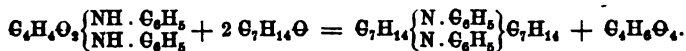
Ald. hyd-  
derivate.



*Bittermandelöl* wirkt in höherer Temperatur in entsprechender Weise auf Disulfocarbanilid, es entstand *Dibenzylendiphenamid*. Diphenylharnstoff zerfällt mit *Oenanthol* in höherer Temperatur nach der Gleichung :



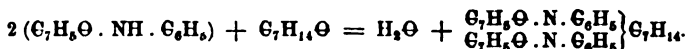
Läßt man *Oenanthol* auf Benzanilid oder Succinanilid bei etwa 110° einwirken, so findet Wasserausscheidung statt, und es bilden sich krystallinische aldehydische Substitutionsproducte. Bei 150 bis 160° liefern *Oenanthol* und Succinanilid *Diseptendiphenamid* und es wird Bernsteinsäure regenerirt :



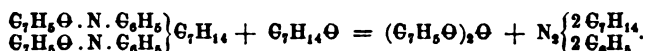
Unterwirft man das dickflüssige Product der Einwirkung des *Oenanthols* auf *Benzanilid* bei 150 bis 160° der Destillation, so erstarrt ein Theil schon im Retortenhals, und auch das ölige Destillat setzt nach einiger Zeit Krystalle ab. Behandelt man die Gesamtmasse mit Aether, so zieht dieser *Diseptendiphenamid* (und seine Zersetzungs-

Aldehyd-  
derivate.

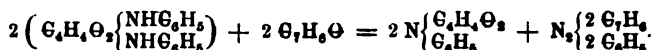
producte) aus und hinterläßt Benzoëssäure und Benzoëanhydrid. Man hat folgende Umsetzung :



Dieses Septenbenzanilid setzt sich mit dem zweiten Mol. Oenanthol um nach der Gleichung :



Erhitzt man *Benzaldehyd* und *Succinanilid* in geschlossener Röhre auf 180° und behandelt das Product mit wenig Aether, so löst dieser Bittermandelöl und Dibenzylendiphenamid, aber der Rückstand ist ein Gemenge von Succinanilid und Succinil :



Nitril

A. Gautier (1) hat das Acetonitril und Propionitril, welche durch Entziehung von Wasser aus den betreffenden Ammoniaksalzen oder Amiden dargestellt wurden, mit den durch Destillation der ätherschwefels. Salze und Cyankalium dargestellten sogenannten Cyaniden der Alkoholradicale verglichen. Letztere wurden durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure von Ammoniak und Carbylaminen befreit, dann durch längeres Schütteln mit Quecksilberoxyd die Blausäure entzogen und hierauf, nach der Destillation, durch Chlorcalcium eine leichte Flüssigkeit abgeschieden, die durch fractionirte Destillation gereinigt wurde.

Acetonitril

Das so erhaltene Cyanmethyl  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$  siedete bei 81 bis 82° und war, bis auf eine Spur von Methylalkohol, homogen und in seinen chemischen Eigenschaften durchaus

(1) Bull. soc. chim. [3] IX, 2; Zeitschr. Chem. 1868, 412; Chem. Centr. 1868, 589; J. pr. Chem. CV, 418.

mit dem aus Acetamid und Phosphorsäure dargestellten *Acetonitril*  $C_2H_3N$  übereinstimmend. Der Siedepunkt des letzteren war constant bei  $82^\circ$ .

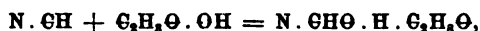
Eben so war das sogenannte *Cyanäthyl*, dessen Siedepunkt bei  $96^\circ,7$  lag, in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem aus Propionamid dargestellten *Propionitril* identisch. Propionitril.

Bei der Darstellung dieser Cyanide der Alkoholradicale aus einer Mischung von 2 Th. ätherschwefels. Kali und 1 Th. Cyankalium erhält man bei vorsichtigem Erhitzen Anfangs eine mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit, welche bei  $79^\circ$  kocht, und eine Mischung von Weingeist und Cyanäthyl zu sein scheint, in der aber weder durch Wasser, noch durch Chlorcalciumlösung oder Salzsäure eine Trennung bewirkt wird. Mit Chlorcalcium bildet sie in der Kälte eine krystallinische Masse, die sich in der Wärme wieder trennt. Die abgeschiedene Flüssigkeit zeigt den unveränderten Siedepunkt  $79^\circ$  und die Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_3H_5N \cdot 3 C_2H_5O$ . Die Dampfdichte wurde zu 1,618 bestimmt (nahezu die des Weingeistes).

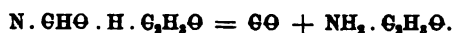
Gautier (1) untersuchte ferner die Einwirkung organischer Säuren, speciell der Essigsäure, auf die Nitrile. Formonitril.  
Formonitril (Cyanwasserstoff) und Essigsäure wirken erst gegen  $200^\circ$  in geringer Menge auf einander ein; beim Öffnen der Röhren entwickelt sich reichlich Kohlenoxyd. Es ist noch reichlich unverbundene Blausäure und Essigsäure vorhanden; das Thermometer steigt bei der Fractionirung rasch von  $120^\circ$  auf  $190^\circ$ , bei welcher Temperatur eine dicke Flüssigkeit übergeht, während das Thermometer langsam auf  $220^\circ$  steigt; gleichzeitig bemerkt man jedoch die Entwicklung von Kohlenoxyd. Bei  $215$  bis  $220^\circ$  geht

(1) Compt. rend. LXVII, 1255; Ann. Chem. Pharm. CL, 187; Zeitschr. Chem. 1869, 127; J. pr. Chem. CVII, 249.

**Formonitril.** bald krystallinisch erstarrendes Acetamid über. Die Entwicklung von Kohlenoxyd zwischen 190 und 215° zeigt, daß der Bildung von Acetamid die von *Formacetamid* [essigs. Blausäure (1)] vorausging :

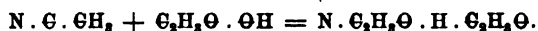


welches sich bei dieser Temperatur in Kohlenoxyd und Acetamid spaltet :



Gleichzeitig bemerkt man das Auftreten von freier Blausäure durch Zersetzung des Formacetamids in seine ursprünglichen Bestandtheile.

**Acetonitril.** Das Gemenge von 1 Mol. Acetonitril mit 1 Mol. Eisessig mehrere Stunden auf 100 bis 140° erhitzt, scheint sich nicht zu verändern; erhitzt man es jedoch einige Zeit lang auf 200°, so tritt eine Contraction von über  $\frac{1}{6}$  des ursprünglichen Volums ein. Es bildet sich keine Spur von Gas; ein Theil des Gemenges hat gar nicht gewirkt, das Thermometer steigt von 120 oder 130° rasch auf 210° und es geht syrupartiges, krystallinisch erstarrendes, bei 59° schmelzendes *Diacetamid* (2) über : .

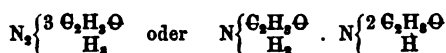


Eine geringe Menge geht bei 222° über und schmilzt bei 68°.

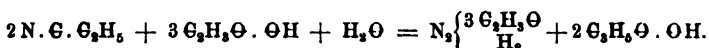
**Propionitril.** Die Reaction ist die gleiche für *Propionitril* und Essigsäure, doch findet bei 15- bis 20 stündigem Erhitzen von Propionitril mit überschüssiger Essigsäure noch starke Contraction ohne Gasentwicklung statt. Unverbundene Theile des Gemenges gehen bei 90 bis 145° über, dann steigt das Thermometer rasch auf 212 oder 217° und die übergelassene Flüssigkeit beginnt sogleich theilweise zu krystallisiren. Sie erfüllt sich im Verlaufe von 24 Stunden mit feinen, langen, seideartigen Nadeln, löslich in Wasser,

(1) Jahresber. f. 1867, 354. — (2) Jahresber. f. 1857, 341.

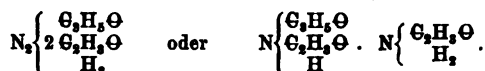
Weingeist und Aether. Sie geben bei der Analyse der <sup>Propionitril.</sup> Formel  $C_6H_{11}N_2O_3$  entsprechende Resultate. Gautier giebt diesem Körper (1) die Formel :



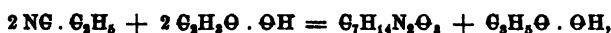
und die Bezeichnung *Triacetodiamid*; seine Entstehung drückt Er durch folgende Gleichung aus :



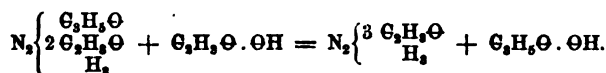
Die Flüssigkeit selbst krystallisirt erst bei langem Stehen. Die Bildung von Triacetodiamid kann man fast vollständig verhindern, wenn das Propionitril (1 Mol.) bloß mit 1 Mol. Essigsäure nur mehrere Stunden lang gegen 200° erhitzt wird. Unter diesen Bedingungen liefert die bei 220° siedende Flüssigkeit Krystalle  $C_7H_{14}N_2O_3$ , die bei 68° schmelzen. Gautier nennt diese Verbindung, analog der vorigen, *Propiodiacetodiamid* :



Es bildet sich nach der Gleichung :



und erst hieraus durch Einwirkung von Essigsäure das Triacetodiamid :



Eine dem *Kyanäthin* homologe Base  $C_6H_9N_3$  erhielt A. G. Bayer (2), indem Er reines, aus Acetamid bereitetes Acetonitril auf Natrium tropfen ließ und nachher damit erhitzte. Das Acetonitril liefert, neben Cyannatrium, nahezu  $\frac{2}{3}$  seines Gewichts von jener Base. Sie ist flüchtig, läßt sich unverändert sublimiren, giebt mit Salpetersäure,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 342. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 514.



Chlor- und Jodwasserstoffsäure schön krystallisirende Salze und wird aus deren Lösungen durch Natronlauge unverändert wieder gefällt.

**Caprylonitril.** E. Felletár (1) beschreibt das von Ihm dargestellte *Nitril der Caprylsäure*,  $C_8H_{15}N$ . Aus der Cocosnussölseife gewann Er zuerst durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure das Gemenge der flüchtigen Fettsäuren, verwandelte diese in Barytsalze und erhielt durch successive Krystallisation reinen capryls. Baryt. Die daraus abgeschiedene und getrocknete Säure wurde durch Einleiten von Ammoniakgas in Ammoniaksalz verwandelt und dieses mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, das Destillat aber nochmals über gebrannte Magnesia und wasserfreie Phosphorsäure destillirt. Das so erhaltene *Caprylonitril* ist eine farblose, aromatisch zimmtartig riechende Flüssigkeit, von 0,8201 spec. Gewicht bei  $13^{\circ},3$ , die zwischen  $194$  und  $195^{\circ}$  siedet.

Das *Nitril der Pelargonsäure* oder *Caprylcyanid*  $C_9H_{17}N$  stellte Er ferner aus dem Caprylalkohol (aus Ricinusöl) durch Ueberführung in *Jodid* mittelst Jod und Phosphor und weitere Behandlung mit weingeistiger Lösung von Cyankalium dar. Die durch Wasser ausgefällte Oelschicht kochte nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei  $200^{\circ}$  und besaß bei  $14^{\circ}$  das spec. Gewicht = 0,8187.

**Cyannaphtyl.** A. W. Hofmann (2) theilte Seine Untersuchungen mit über eine Reihe von Verbindungen, die sämmtlich 11 C enthalten und aus dem Naphtalin abstammen. — Das als Ausgangspunkt verwendete, im Handel vorkommende *Naphtylamin* ist eine braune geschmolzene Masse, die harzige Producte, namentlich aber nicht unerhebliche Mengen

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 351; Bull. soc. chim. [2] XII, 143. — (2) Berl. Acad. Ber. 1868, 13; Compt. rend. LXVI, 473, 480; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 300; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 38; Bull. soc. chim. [2] X, 480; Zeitschr. Chem. 1868, 291; J. pr. Chem. CIV, 65; Chem. Centr. 1868, 229.

Naphtalin enthält. Die Reinigung des Rohproducts bietet <sup>Cyannaphtyl.</sup> einige Schwierigkeit, doch lassen sich durch Krystallisation aus Steinöl ziemlich reine Krystalle erhalten. Da die Reinigung hier jedoch unnöthig ist, wurde das rohe Naphtylamin direct mit gepulverter Oxalsäure in dem Verhältnisse gemischt, daß das Gemenge neben dem primären Salze noch freie Oxalsäure enthielt (4 Naphtylamin und 5 krystallisirte Oxalsäure). Das Gemenge wurde aus eisernen Töpfen destillirt, die etwa 8 bis 10 Kilogr. des Satzes faßten, allein des starken Aufblähens wegen nur zur Hälfte angefüllt wurden. Im Anfange ging Wasser und etwas Naphtalin über, das man entweichen ließ; bald aber erschien eine ölige Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrte und aus einem Gemenge von Naphtylformamid, Naphtyl-oxamid, oxals. Naphtylamin, Naphtylamin, Naphtalin und Wasser bestand. Dieses Destillat wurde in einer großen mehrhalsigen Steingutflasche mit concentrirter Salzsäure übergossen und nunmehr einem raschen Dampfstrom ausgesetzt, indem man die entweichenden Dämpfe sich in einer Serpentine verdichten ließ. Mit dem Wasser condensirten sich zugleich reichliche Mengen eines dunkelbraunen, fast undurchsichtigen Oeles, das im Wasser untersank. Diefes Oel erwies sich als *Cyannaphtyl* oder *Menaphtoxylnitril* (1),  $C_{10}H_7 \cdot G \cdot N$ , als das Nitril der *Menaphtoxylsäure*, der Säure (2), die zum Naphtalin in derselben Beziehung steht, wie die Benzoësäure zum Benzol. Das Cyannaphtyl entsteht nach folgenden Gleichungen :

(1) Hofmann schlägt für die Homologen des Naphtalins, entsprechend Seinen Benennungen für Grubengas und Homologe, folgende Nomenclatur vor :

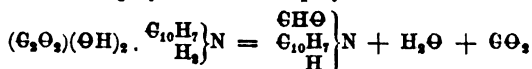
Wasserstoff	$H_2$	Naphtan	$C_{10}H_8$
Methan	$CH_4$	Menaphtan	$C_{11}H_{10}$
Aethan	$C_2H_6$	Aenaphtan	$C_{12}H_{12}$
Propan	$C_3H_8$	Pronaphtan	$C_{13}H_{14}$

(2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 437.

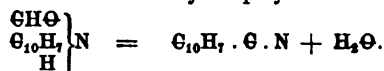
Cyannaphtyl.

Oxals. Naphtylamin

Naphtylformamid



Cyannaphtyl



Zur Reinigung wurde das mit erheblichen Mengen Naphtalin und etwas Chlorblei (von den Bleiröhren) verunreinigte Oel zunächst in Aether aufgenommen und so von Wasser und Bleichlorid befreit. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde das Oel destillirt: bei 218 bis 220° ging Naphtalin mit kleinen Mengen eines höher siedenden, eigenthümlich aromatisch riechenden Products über; der Siedepunkt stieg dann rasch auf 290° und zwischen 290 und 300° ging das übrige Oel als lichtgelbe Flüssigkeit über, die nach 24stündigem Stehen im kalten Zimmer sich in eine weiße Krystallmasse verwandelte, ebenso sofort beim Eintauchen in eine Kältemischung. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, worin die Krystalle leicht löslich sind, läßt sich die Verbindung vollkommen rein erhalten. Wird die alkoholische Lösung mit Wasser vermischt, so scheidet sich die Verbindung wieder als Oel aus, welches aber nun schon nach einigen Augenblicken zu einer verworrenen Krystallmasse erstarrt. Läßt man die alkoholische Lösung an der Luft verdunsten, so erhält man besser ausgebildete Krystalle. Dieselben schmelzen bei 33°,5, haben im geschmolzenen Zustand ein höheres spec. Gewicht als Wasser und siedeln bei 296°,5 (corrigirt).

Das Cyannaphtyl entwickelt beim Auflösen in alkoholischer Natronlösung nur wenig Ammoniak, und auf Wasserzusatz scheiden sich sofort Krystalle des entsprechenden Amids, des *Menaphtoxylamids*  $\left. \text{C}_{11}\text{H}_7\text{O} \right\} \text{N}$  aus, entstanden nach der Gleichung:



Das Menaphtoxylamid ist in Alkohol sehr schwer löslich <sup>Cyannaphtyl.</sup> und stellt, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt, feine weisse Krystallnadeln dar, die bei 204° (1) (corr.) schmelzen und bei sehr hoher Temperatur sublimiren. Die Ammoniakentwicklung rührte davon her, daß sich gleichzeitig durch Aufnahme eines zweiten Wassermoleculs das Ammoniumsalz der entsprechenden Säure, das menaphtoxyls. Ammoniak, gebildet hatte :

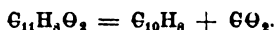


welches durch die Einwirkung des Natrons in das Natronsalz übergeführt wurde. In der That erhielt man auf Zusatz von Salzsäure die krystallinische Säure, wie sich auch das Menaphtoxylamid durch längeres Kochen mit Natronhydrat unter Ammoniakentwicklung vollständig in das Natronsalz der neuen Säure überführen läßt. — Zur Darstellung der Säure wurde das rohe Nitril in einem grossen eisernen Cylinder mit alkoholischer Kalilauge längere Zeit gekocht, indem man Sorge trug, daß die Alkoholdämpfe sich verdichteten und zurückflossen. Als die Ammoniakentwicklung beendet war, wurde die Flüssigkeit bis zur Entfernung des Alkohols im Sieden erhalten und nach dem Erkalten filtrirt, wobei etwas Naphtalin auf dem Filter blieb. Die braune Lösung gab mit Salzsäure reichliche Mengen eines käsigen Niederschlags von *Menaphtoxylsäure*  $C_{11}H_7O_2$ . Sie wurde mit kaltem Wasser gewaschen und zum Theil aus siedendem Wasser, in dem sie ausserordentlich schwer löslich ist, zum Theil aus heissem Alkohol, der sie reichlich löst, zur Reinigung umkrystallisirt. Die reine Säure stellt weisse Krystallnadeln dar, die bei 160° schmelzen; im geschmolzenen Zustand ist sie schwerer als Wasser. Beim stärkeren Erhitzen sublimirt die Säure; ihr Siedepunkt liegt weit über 300°. Die Säure ist nahezu geruch- und geschmacklos; beim Erwärmen riecht sie schwach

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 102.

*Cyannaphthyl-*naphtalinähnlich. Ihre Dämpfe reizen zum Husten, wie die Dämpfe der Benzoëssäure. Die Lösungen der Säure üben kräftige Wirkung auf blaue Pflanzenfarben; sie treiben, zumal beim Erwärmen, mit Leichtigkeit die Kohlensäure aus den kohlens. Alkalien.

Die Menaphtoxylsäure ist, wie die Benzoëssäure, eine einbasische Säure. Das *Silbersalz* ist ein in Wasser unlöslicher, kaum krystallinischer Niederschlag  $C_{11}H_7AgO_2$ . Das *Barytsalz* bildet weisse Nadeln  $(C_{11}H_7O_2)_2Ba + 4H_2O$  (unter der Luftpumpe getrocknet), die, wie die schwerlöslichen weissen Nadeln des *Kalksalzes*  $(C_{11}H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$  (vacuumtrocken) bei  $110^\circ$  ihr Krystallwasser verlieren. Das Kupfersalz und Bleisalz sind grüne und weisse Fällungen. — Bei der Destillation mit Aetzbaryt liefert die Säure Naphtalin und Kohlensäure :



Destillirt man das Kalksalz der Säure, so entsteht ein aromatisches Oel, das langsam zu Krystallen erstarrt, wahrscheinlich das Keton der Reihe. — Bei der Einwirkung der Salpetersäure bildet sich eine schöne Nitrosäure; kocht man die Säure mit starker Salpetersäure, so entsteht ein schwer löslicher krystallinischer Körper, der nicht mehr sauer ist. — Micht man etwa 4 Th. geschmolzener und nach dem Erkalten gepulverter Menaphtoxylsäure mit 5 Theilen Phosphorchlorid, so wirken die beiden Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander. Die Mischung verflüssigt sich und entwickelt bei gelindem Erwärmen reichliche Mengen von Salzsäure und Phosphoroxychlorid. Der Siedepunkt steigt alsdann plötzlich auf beinahe  $300^\circ$ . Was bei  $296$  bis  $298^\circ$  destillirt, ist reines *Menaphtoxylchlorid*  $C_{11}H_7O \cdot Cl$ , dessen Siedepunkt ziemlich genau bei  $297^\circ,5$  liegt. Es ist bei Mitteltemperatur eine schwere Flüssigkeit, bei niedriger Temperatur aber starr; es nimmt an der Luft Feuchtigkeit auf und geht allmählig in Menaphtoxylsäure über; auf Wasserzusatz liefert es sofort Menaphtoxylsäure, mit Ammoniak in Berührung wieder

Menaphtoxylamid. — Mit einer alkoholischen Lösung von <sup>Cyannaphtyl.</sup>

Anilin versetzt scheidet es *Menaphtoxylphenylamid*  $\frac{C_{11}H_7\Theta}{C_6H_5.H}\}N$

als weisse seidenglänzende Krystallmasse ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 160°.

— Analog erhält man mit Naphtylamin das *Menaphtoxynaphtylamid*  $\frac{C_{11}H_7\Theta}{H.C_{10}H_7}\}N$  als krystallinisches Pulver, unlös-

lich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Alkohol; schmilzt bei 244° (corr.). — Durch Behandlung des Chlorids mit absolutem Alkohol entsteht der *Aethyläther* der Menaphtoxylsäure  $\frac{C_{11}H_7\Theta}{C_2H_5}\}O$ , eine aromatische, in Wasser

unlösliche Flüssigkeit, bei 309° (corr.) siedend. — Zur Darstellung des *Anhydrids* wurde das bei 110° getrocknete Kalksalz mit einer äquivalenten Menge des Chlorids gemischt und längere Zeit bei 140° erhalten. Das Product der Reaction wurde zunächst mit Wasser und alsdann mit Alkohol behandelt; der Rückstand löste sich in einer kleinen Menge siedenden Benzols, woraus sich beim Erkalten das Anhydrid  $(C_{11}H_7\Theta)_2O$  in kleinen prismatischen Krystallen absetzt. Es schmilzt bei 145°, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löst sich aber ziemlich leicht in Aether und in Benzol. — Auch der betreffende *Aldehyd* wurde erhalten durch Destillation eines Menaphtoxylates mit einem Ameisensäure-Salze.

Wird das Nitril in alkoholischem Schwefelammonium gelöst und einige Zeit bei 100° erhalten, so nimmt es 1 Mol. Schwefelwasserstoff auf und bildet einen schön krystallisirten, in Alkohol leicht löslichen Körper, *Menaphtothiamid*  $C_{11}H_9NS$ , der bei 126° schmilzt.

Das Cyannaphtyl fixirt nur schwierig Wasserstoff, und wurden selbst bei Anwendung ziemlich grosser Mengen Cyannaphtyl und wochenlang fortgesetzter Einwirkung nur <sup>Menaphtyl-amin.</sup>

Menaphtyl-  
amin.

äußerst geringe Mengen Menaphtylamin (1), stets aber, neben dem unzersetzt gebliebenen Cyannaphtyl, erhebliche Mengen von Menaphtoxylamid und selbst von Menaphtoxylsäure erhalten. Leichter wird das Menaphtothiamid angegriffen. Versetzt man eine alkoholische Auflösung von Menaphtothiamid mit Salzsäure, so entwickeln sich beim Einstellen einer Zinkstange alsbald reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Man führt fort Salzsäure und Zink und gelegentlich auch etwas Alkohol zuzusetzen, bis sich nur noch wenig Schwefelwasserstoff entbindet, was einige Tage in Anspruch nimmt, und vermischt die Lösung alsdann mit concentrirter Natronlauge, bis das Anfangs ausgefallene Zinkoxyd sich wieder aufgelöst hat. Es sammelt sich dann oben eine natronhaltige alkoholische Oelschicht, welche abgehoben und im Wasserbade zur Entfernung des Alkohols erhitzt wird. Es bleibt eine wässrige Natronlösung, auf der ein gelbes Oel schwimmt. Dießes Oel ist Menaphtylamin mit einer kleinen Menge Cyannaphtyl; letzteres bleibt bei Behandlung mit Salzsäure zurück und aus der Salzsäurelösung scheidet sich auf Zusatz von Natron die reine Base ab. Das *Menaphtylamin*  $C_{11}H_{11}N$  ist eine äußerst caustische Flüssigkeit, die zwischen 290 und 293° siedet. Frisch destillirt ist sie farblos, nimmt aber bald eine gelbe Farbe an; sie zieht Kohlensäure aus der Luft äußerst begierig an und überzieht sich mit einem Häutchen des äußerst schwer löslichen Carbonats. Das *salzs. Salz*  $C_{11}H_9NH_2.HCl$  krystallisirt äußerst leicht in langen schwer löslichen Nadeln, das *Platindoppelsalz*  $2(C_{11}H_9.NH_2.HCl), PtCl_4$  ist ein gelblicher krystallinischer Niederschlag. Die Salze des Menaphtylamins sind außerordentlich krystallisationsfähig. Das *salpeters.* und das *schwefels.* Salz sind schwerlöslich; ersteres krystallisirt in salpeterähnlichen Prismen. Mit

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 100.

Schwefelkohlenstoff erstarrt das Menaphtylamin alsbald zu einer weißen Krystallmasse; mit alkoholischem Natron und Chloroform entsteht das furchtbar riechende Formomenaphtylnitril. — Das Menaphtylamin bildet sich aus Menaphtothiamid nach der Gleichung :



analog stellte Hofmann auch das Benzylamin aus dem Thiobenzamid dar. — Die Menaphtoxylsäure ist identisch mit V. Merz' Naphtalincarboxylsäure (S. 642), welcher nach neueren Versuchen von O. Olshausen (1) ebenfalls der Schmelzpunkt 160° zukommt, wie daraus auch Menaphtoxylamid vom Schmelzpunkt 203° erhalten wurde.

V. Merz (2) hat eine Anzahl derselben und analoger <sup>Cyanphenyl.</sup> Verbindungen (3) vermittelt der Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe dargestellt. — Wird das *sulfobenzols.* Kali mit Cyankalium (gleiche Gewichte) destillirt, so entsteht *Cyanphenyl* (Benzonitril). Es ging ein röthlichgelbes Oel vom Geruch des Bittermandelöls über, neben kohlen. Ammoniak und etwas Cyanammonium; der gesinterte Rückstand enthielt viel Kohle, ferner Rhodan- und Schwefelkalium, sowie cyans. Kali. Aus dem öligen Nitril wurde nach der gewöhnlichen Methode Benzoëssäure erhalten. Weingeistige Aetzlauge ist hierbei vorzuziehen. — Die *Sulfotoluolsäure* liefert analog *Toluylsäure* (Schmelzpunkt 175 bis 176°). Doch ist die Verkohlung bei der Destillation mit Cyankalium beträchtlicher; es entsteht viel kohlen. Ammoniak, weniger öliges Destillat, auch bleibt mehr in Aetzlauge unlöslicher Rückstand. 30 Grm. sulfotoluols. Kali lieferten nicht einmal ganz 1 Grm. Toluylsäure. — Bei der Destillation von *paraphenolsulfos. Kali* mit Cyankalium

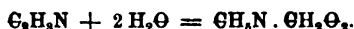
(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 102. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 33; Chem. Centr. 1868, 251; Bull. soc. chim. [2] X, 47. — (3) Jahresber. f. 1867, 33.



**Cyanphenyl.** erfolgt fast vollständige Verkohlung, neben kohlenst. Ammoniak entsteht viel Cyanammonium und nur äußerst wenig öliges Destillat. — Bei der Destillation von *naphthalinsulfos.* Kali mit Cyankalium (gleiche Gewichtstheile) geht neben wenig kohlenst. Ammoniak und Cyanammonium reichlich ein röthlichgelbes, im reflectirten Lichte grünes Oel, *Cyan-naphtalin* (Hofmann's Cyannaphtyl S. 635) über, das nach einigen Rectificationen rein erhalten werden kann. (Er beobachtete dieselben Eigenschaften, wie Hofmann.) Hieraus wurde die *Naphtalincarboxylsäure*  $C_{10}H_7 \cdot CO_2H$  (Hofmann's Menaphtoxylsäure S. 637) erhalten durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge; auch durch Säuren wird das Cyannaphtalin zersetzt. Die Zerlegung durch mäßig verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure erfolgt nur langsam, war auch bei 170 bis 180° erst nach 5 bis 6 Stunden vollständig, verläuft aber glatt. Die Säure beschreibt Er fast genau wie Hofmann: „Sie krystallisiert aus heissem Wasser in weissen glänzenden Flittern, aus verdünntem Weingeist in lebhaft glänzenden Blättchen; vorsichtig erhitzt sublimirt sie zu ziemlich langen glänzenden Nadeln, die häufig so gruppirte sind, dass von einer mittleren Nadel zweigartig feinere Nadeln ausgehen. Die Säure schmilzt bei 140° (S. 641), versiedet nicht ohne kohliges Rückstand oberhalb 300°. Feine Schichten der geschmolzenen Substanz erstarren strahlig krystallinisch, dickere bilden deutliche Nadeln, welche indessen stark durcheinander wachsen und verfilzen. Von kaltem Wasser wird die Säure kaum gelöst, wenig von heissem, leicht von Weingeist und Aether. Sie ist geruch- und geschmacklos; ihre Dämpfe kratzen im Schlund und erregen Husten, ähnlich denen der Benzoësäure.“ Auch das *Silbersalz*  $C_{10}H_7 \cdot CO_2Ag$  wurde als weisser Niederschlag erhalten, der von heissem Wasser gelöst und in warzigen kugeligen Bildungen wieder abgesetzt wird. Das Salz schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich unter Blasenwerfen und lebhaftem Ausstossen von aromatischen Dämpfen. In Wasser ist es leichter lös-

lich als die Säure; diese wird durch Salpetersäure aus den Lösungen gefällt.

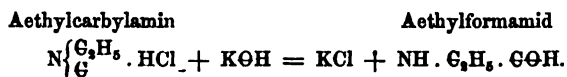
A. Gautier (1) hat weitere Untersuchungen über die den Nitrilen isomeren, sogenannten *Carbylamine* (2) veröffentlicht. — Wasser löst das Aethylcarbylamin in kleiner Menge; Methylcarbylamin löst sich in etwa der zehnfachen Menge Wasser von 15°. Die Lösungen neutraler Salze und namentlich die der Ammoniaksalze lösen diese Körper besser auf, ohne sie erheblich zu verändern. Erhitzt man das Methyl- oder Aethylcarbylamin mit einem Ueberschuß von Wasser 10 bis 12 Stunden lang auf 180°, so verschwindet die Carbylaminschicht allmähig und die Gesamtmenge der beiden Flüssigkeiten erleidet eine fast  $\frac{1}{2}$  des ursprünglichen Volums betragende Contraction; ein Gas wird hierbei nicht frei. Das Methylcarbylamin verwandelte sich hierbei vollständig in *ameisens. Methylamin*:



In analoger Weise entstand aus Aethylcarbylamin *ameisens. Aethylamin*. Ganz gleich ist die Einwirkung von concentrirter Kalilauge; es bildet sich hierbei nur eine Spur Ammoniak. — Wasserfreie *Salzsäure* wirkt auf Aethylcarbylamin (das Folgende gilt auch im Allgemeinen für Methylcarbylamin) sehr kräftig ein; das Aethylcarbylamin absorbiert das Gas bei 20° mit solcher Begierde, daß der Rückstand braun und pechartig wird. Um die Einwirkung zu mäßigen setzt man eine frisch bereitete Lösung von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure in wasserfreiem Aether tropfenweise zu einer kalt gehaltenen ätherischen Lösung von

(1) Compt. rend. LXVI, 1214; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 29; Zeitschr. Chem. 1868, 487; Chem. Centr. 1869, 201; Bull. soc. chim. [2] XI, 211. — (2) Jahresber. f. 1867, 865.

**Carbylamine.** Aethylcarbylamin, so lange eine Trübung hervorgebracht wird. Man erhält so eine weisse krystallinische Masse, welche mit einem öligen Körper gemengt ist, den man durch Auspressen entfernen kann. Wenn man das Gemische sich erhitzen liess, so bildet das chlor- oder bromwasserstoffs. Carbylamin ein bernsteingelbes Oel, welches nach einigen Tagen zu hübschen prismatischen Krystallen erstarrt. Das *salzs.* Aethylcarbylamin bildet weisse Blättchen, die geruchlos, sauer und bitter schmeckend, perlmutterartig, sehr hygroskopisch, in Wasser und in absolutem Alkohol leicht löslich sind, durch welche Flüssigkeiten sie alsbald unter Bildung von Ameisensäure zersetzt werden; es ist fast ganz unlöslich in Aether. — Behandelt man das *salzs.* Aethylcarbylamin mit etwas concentrirter Kalilauge, unter sorgfältigster Vermeidung einer Temperaturerhöhung, so bildet sich einestheils wieder eine gewisse Menge Aethylcarbylamin, welches durch Aufnahme der Elemente des Wassers Ameisensäure und Aethylamin liefert, andererseits erhält man aber als Hauptproduct *Aethylformamid* (1) nach der Gleichung :

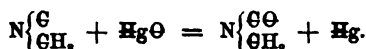


Bei der Einwirkung von wasserfreier Salzsäure und von Kali auf die Carbylamine bildet sich auch eine geringe Menge eines über 200° siedenden alkalischen Products, welches Polymere der Carbylamine zu enthalten scheint. — Das Methyl- und Aethylcarbylamin vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Methyl- und Aethyljodid zu Carbylammoniumjodiden.

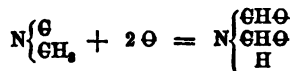
Die Carbylamine oxydiren sich nach Gautier (2) mit grosser Heftigkeit zu *Carbimiden* (Cyansäureäthern),

(1) Jahresber. f. 1854, 567. — (2) Compt. rend. LXVII, 804; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 311; Zeitschr. Chem. 1868, 675; Bull. soc. chim. [2] XI, 217; Chem. Centr. 1869, 203.

mit denen Er sie schon früher (1) verglichen hat. Giebt <sup>Carbylamine.</sup> man unten in eine lange Röhre Methylcarbylamin und erhitzt dieselbe etwa 10 bis 15 Cm. oberhalb des Flüssigkeitsspiegels, so vereinigt sich der Dampf mit dem Sauerstoff der Luft, ohne sich zu entzünden, die Temperatur erhöht sich und die Flüssigkeit verschwindet in Form von Oxydationsproducten. Gießt man ein wenig Aethylcarbylamin auf trockenes Silberoxyd, so tritt äußerst heftige Reaction, meistens sogar Explosion ein. — Bleioxyd ist ohne Wirkung auf Carbylamine, Silberoxyd und kohlen. Silberoxyd wirken zu ungestüm, am geeignetsten ist Quecksilberoxyd. Da die Cyansäureäther durch Wasser zersetzt werden, so ist dessen Gegenwart sorgfältig zu vermeiden. — Giebt man zu 1 Mol. kalt gehaltenem Methylcarbylamin 1 Mol. trockenes Quecksilberoxyd und läßt das Gemenge in einem Wasserbad sich allmählig erwärmen, doch nicht über 45 bis 50°, so wird das Quecksilberoxyd reducirt, es entwickelt sich Kohlenoxyd und etwas Kohlensäure und man erhält bei sorgfältiger Abkühlung der Dämpfe eine kleine Menge einer Flüssigkeit, die nach wiederholter Behandlung mit Quecksilberoxyd und neuer Destillation bei 43 bis 45° siedet. Es ist *Cyansäuremethyläther*, entstanden nach der Gleichung :

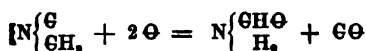


Dieser Aether, aus dem auch durch Behandlung mit Wasser Dimethylharnstoff erhalten wurde, bildet sich jedoch nie in gröfserer Menge. Man sieht leicht ein, dafs neben der ursprünglichen Oxydation noch die Oxydation zu Di-formamid :

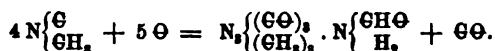


(1) Jahresber. f. 1867, 368.

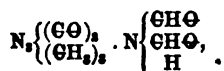
Carbylamine. und zu Formamid :



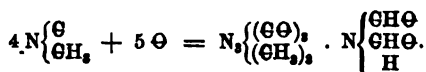
vor sich gehen wird, und dafs, da der Cyansäuremethyläther sich so leicht in Cyanursäuremethyläther umwandelt, diese Producte sich untereinander vereinigen werden. — In der That erhält man, wenn man den Inhalt des Kolbens, worin die Oxydation vor sich ging, auf 160° erhitzt und mit starkem heifsem Alkohol auszieht, beim Abkühlen der Lösung Krystalle einer Verbindung von Cyanursäuremethyläther mit Formamid, entstanden nach der Gleichung :



Diese Verbindung schmilzt und sublimirt theilweise bei 175°; über 250° erhitzt zersetzt sie sich. Sie löst sich in Wasser, woraus sie in schönen Blättchen krystallisirt, sowie in Alkohol und Aether. Mit Kalilauge entwickelt sie in der Kälte kein Ammoniak, kaum welches bei 200°. Läßt man das Quecksilberoxyd in Aether, statt direct, auf Methylcarbylamin einwirken, so erhält man nach obiger Methode einen krystallinischen, bei 163° schmelzenden Körper :

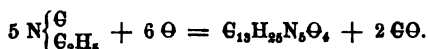


der unter einem Druck von 24 MM. bei 168° destillirt. Er entsteht nach der Gleichung :

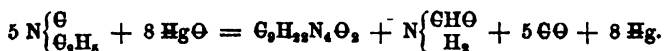


Mäßigt man die Einwirkung des Silberoxyds durch wasserfreien Aether, so erhält man analoge Reaction, doch sind die erhaltenen Producte zuerst noch mit dem Metalloxyde verbunden. Beim Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein weißer Körper, auf dessen Kosten sich rasch metallisches Silber bildet, während der Rest sich weiter oxydirt.

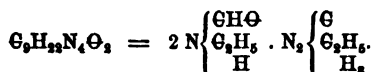
Die Oxydation des Aethylcarbylamins ist im Allgemeinen ganz analog. Die Behandlung mit Silberoxyd liefert Producte, aus denen sich ein krystallinischer Körper  $C_{13}H_{25}N_3O_4$  abscheiden läßt, der über  $200^{\circ}$  siedet und in Wasser wie in Alkohol löslich ist; er entsteht vermuthlich nach der Gleichung :



Man kann diese Verbindung als eine complexe Verbindung, analog der von Hofmann (1) aus Harnstoff und Cyansäureäthyläther erhaltenen betrachten und gehört vielleicht auch dessen Carbotriäthyltriammoniumhydrat (2) und das Guanidin in dieselbe Reihe. — Läßt man Quecksilberoxyd auf in Aether (4 Vol.) gelöstes Aethylcarbylamin wirken, so erhält man als Hauptproduct einen in Wasser, Alkohol und Aether löslichen, aus diesen Lösungsmitteln leicht krystallisirenden Körper, gemengt mit Formamid. Der krystallinische Körper, schmilzt bei  $112^{\circ}$  und hat die Zusammensetzung  $C_9H_{22}N_4O_2$  :



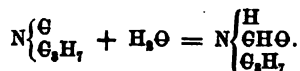
Dieser Körper könnte Aethylformamid als näheren Bestandtheil enthalten :



Das *Isopropylcarbylamin* erhält man nach Gautier (3) auf folgende Weise : 2 Mol. trockenes Cyansilber werden mit 1 Mol. Isopropyljodid in einem Apparat mit Rückfluß-

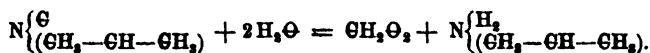
(1) Jahresber. f. 1861, 508. — (2) Jahresber. f. 1861, 516; f. 1866, 419. — (3) Compt. rend. LXVII, 723; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 155; Zeitschr. Chem. 1868, 704; Bull. soc. chim. [2] XI, 223; Chem. Centr. 1869, 199. Für die Isomeren „zweiter Ordnung“, deren Isomerie auf der Constitution der Alkoholradicale beruht, schlägt Gautier den Namen *Isocarbylamine* vor : Propylcarbylamin, Isopropylcarbylamin u. s. w.

Carbylamine. kühler mittelst eines Salzbadcs auf 108° erhitzt. Zuerst macht sich keine Reaction bemerkbar, aber nach einiger Zeit wird die Masse klebrig und es entwickeln sich geringe Mengen eines aus Cyanwasserstoff und Propylen zu gleichen Theilen gemengten Gases. Wenn die Masse grünlichgelb und halbflüssig geworden ist, läßt man erkalten; nach Verlauf mehrerer Tage ist sie ganz in ein krystallinisches Gemenge von Jodsilber und Silber-Isopropyldoppelcyanid übergegangen. Zu diesem Salz setzt man eine sehr concentrirte wässerige Cyankaliumlösung und erhält so unter Wärmeentwicklung Kaliumsilbercyanid und auf diesem eine schwach gefärbte Oelschicht. Durch Destillation erhält man das *Isopropylcarbylamin* bei 85 bis 89° auf dem Wasser schwimmend, und in dem Wasser gelöst etwas Isopropylamin. Man erhält fast die theoretische Menge Isopropylcarbylamin. Das Isopropylcarbylamin  $N \left\{ \begin{smallmatrix} G \\ C_3H_7 \end{smallmatrix} \right.$  siedet nach dem Waschen, Trocknen und Rectificiren bei 87°; sein Geruch ist dem der bereits bekannten Carbylamine ganz analog, zuerst ätherartig und angenehm, an den des reinen Acetonitrils erinnernd, dann eine unerträgliche Bitterkeit im Schlunde bewirkend. Es ist löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. — Es besitzt die allgemeine Eigenschaft der Carbylamine, sich mit Säuren sofort unter lebhafter Wärmeentwicklung zu vereinigen; die auf diese Art entstehenden Salze zersetzen sich bei der Anwesenheit von Wasser fast augenblicklich. Wird Isopropylcarbylamin mit Salzsäure in wässriger Lösung behandelt, so wird es nicht so leicht wie die Carbylamine mit 1 und 2 Atomen Kohlenstoff, doch in analoger Weise zersetzt:



Um die Einwirkung der Säure und des Wassers sich vollenden zu lassen, muß man das Gemenge einige Stunden lang auf 120 bis 140° erhitzen. Dann destillirt man

und man kann sich überzeugen, daß die übergegangene <sup>Carbaminsäure.</sup> Flüssigkeit reich an Ameisensäure ist, entstanden nach der Gleichung :



Der zuerst bei 100° und dann im Vacuum eingedampfte Rückstand liefert salzs. *Isopropylamin* als sehr zerfließliches, in absolutem Alkohol lösliches Salz, dagegen keine Spur von Salmiak. Diefes wurde mit Kalilauge destillirt und über Aetzkali in eine gut abgekühlte, etwas Aetzbaryt enthaltende Vorlage geleitet. Das Isopropylamin ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von lebhaft ammoniakalischem Geruch und süßlichem Geschmack; seine Dämpfe sind äußerst löslich in Wasser. Es siedet bei 31,5 bis 32°,5 (größtentheils bei 32°). Das salzs. Salz ist sehr zerfließlich, kann aber durch Krystallisation im leeren Raum in würfelförmigen Krystallen erhalten werden; dieselben schmelzen bei 139°,5. Erhitzt man es im Vacuum auf 150°, so zersetzt es sich schon theilweise; bei längerem Erhitzen auf 100° wandelt es sich theilweise zu einer rosenfarbenen, nicht krystallisirbaren Flüssigkeit um. Das Platindoppelsalz  $\text{G}_3\text{H}_6\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$  bildet schöne Blättchen, abgeplattete Nadeln oder hübsche Schuppen von goldgelber Farbe; es ist ziemlich löslich in Wasser, und selbst in Alkohol, welcher mit seinem Volum Aether versetzt ist, etwas löslich.

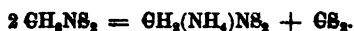
E. Mulder und H. Wefers Bettinck (1) berichten <sup>Sulfocarbaminsäure.</sup> über die *Sulfocarbaminsäure* und einige Salze derselben. — Bei der gewöhnlichen Bereitungsweise des sulfocarbamins. Ammoniaks bildet sich Anfangs mehr oder weniger sulfokohlens. Ammoniak. Leitet man jedoch zu 600 Gew.-Th. Alkohol von 95 pC. das Ammoniakgas von 150 Th. Salmiak, setzt hierzu 96 Th. Schwefelkohlenstoff und läßt bei

(1) J. pr. Chem. CIII, 178; Zeitschr. Chem. 1868, 376; Bull. soc. chim. [2] XI, 58.

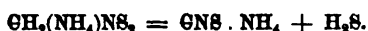


Sulfocarb-  
aminsäure.

30° krystallisiren, so setzen sich blofs Krystalle von sulfocarbamins. Ammoniak ab. Diese sind weniger gefärbt als die bei Anwendung von absolutem Alkohol erhaltenen; noch weniger gefärbt sind die mit 85 procentigem Alkohol erhaltenen Krystalle. — Setzt man zu einer concentrirten Auflösung von sulfocarbamins. Ammoniak allmählig Salzsäure, so setzen sich bisweilen farblose nadelförmige Krystalle von Sulfocarbaminsäure ab. Diefs findet stets statt, wenn die Auflösung ein wenig gekühlt wird (von 0 bis 10°). Die *Sulfocarbaminsäure* (1)  $\text{CH}_3\text{NS}_2$  ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether; die Lösung reagirt sauer. Die Säure ist wenig stabil; die alkoholische Lösung setzt allmählig *farblose* Krystalle von sulfocarbamins. Ammoniak ab; beim Erhitzen wird Schwefelkohlenstoff frei und es bildet sich sogleich (in Alkohol unlösliches) sulfocarbamins. Ammoniak :



Beim Erhitzen der wässerigen Lösung findet dasselbe statt; beim Eindampfen bildet sich viel Schwefelecyanammonium :



Das *sulfocarbamins. Acetonin* (2) ist sehr geeignet zur Darstellung von Acetoninsalzen. Beim Auflösen in Wasser, Füllen mit  $\text{HgCl}_2$ , Einleiten von Schwefelwasserstoff ins Filtrat, Filtriren, Eindampfen, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Verdunsten der Auflösung erhält man grofse Krystalle von salzs. Acetonin. Das schwefels. und phosphors. Salz krystallisiren weniger leicht. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung von sulfocarbamins. Acetonin bleibt kein rhodanwasserstoffs. Acetonin zurück. Auch essigs. Acetonin ist wenig beständig und zersetzt sich beim Eindampfen. — Das *sulfocarbamins.*

(1) Jahresber. f. 1849, 350. — (2) Jahresber. f. 1867, 398. Dasselbst (Zeile 18 von oben) soll stehen „in Wasser auflösliches“ (statt „unauflösliches“).

*Diäthyliden* (Carbothialdin) (1),  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NC}_4\text{H}_9)\text{NS}_2$  erhält man leicht beim Schütteln einer alkoholischen Auflösung von Aldehyd mit sulfocarbamins. Ammoniak nach der Gleichung :



wie es auch umgekehrt beim Erhitzen mit Wasser wieder in Aldehyd und sulfocarbamins. Ammoniak zerfällt. Auch eine wässrige Lösung von sulfocarbamins. Ammoniak und Aldehyd giebt Carbothialdin. Eben so erhält man Carbothialdin beim Schütteln einer alkoholischen Auflösung von Aldehyd mit sulfokohlens. Ammoniak, indem dies hierbei zuerst in sulfocarbamins. Ammoniak übergeht. Das Salz ist löslich in Salzsäure, beim Stehen setzt sich ein farbloser Körper ab (2); eben so bei Schwefelsäure, nicht bei Essigsäure. Die salzs. Lösung wird durch Platinchlorid gelb gefällt; der Niederschlag ist jedoch unbeständig. — Zur Darstellung des *sulfocarbamins. Diamylidens*  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NC}_{10}\text{H}_{20})\text{NS}_2$  wird eine alkoholische Lösung von Valeral mit sulfocarbamins. Ammoniak geschüttelt, die Lösung filtrirt und in Wasser gegossen. Das farblose voluminöse Präcipitat wird mit Wasser gewaschen, abgepresst und im Vacuum getrocknet. Es bildet eine glänzende krystallinische Masse und giebt mit Eisenchlorid erhitzt die Rhodanreaction, wie auch das Carbothialdin. — Das *sulfocarbamins. Diallyliden*  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{NS}_2$  bildet sich bei Einwirkung von sulfocarbamins. Ammoniak auf das rohe Acrolein, wobei Abkühlung nöthig ist, um Zersetzung zu verhüten. Das sich bildende Salz ist farblos, scheinbar amorph, unlöslich in Wasser und Alkohol. Auch es giebt Rhodanreaction.

Nach H. L. Buff (3) liegt der Siedepunkt des *Schwefelcyanäthyls* bei  $146^\circ$  (corr.) und das spec. Gew. desselben

Sulfocarbaminsäure.

Schwefelcyanäthyl.

(1) Jahresber. f. 1867, 398. — (2) Vgl. Liebig und Redtenbacher, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 649. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 206.

Schwefel-  
cyanäthyl. ist bei 0° 1,0330; bei 19° 1,0126; bei 23° 1,0024 und bei 146° 0,87014 bis 0,8694.

Irelan (1) beschreibt die durch Brünig's (2) Versuche bekannte Zersetzung des Schwefelcyanäthyls durch Kalihydrat, sowie die Verwandlung desselben durch Kaliumsulfhydrat in Zweifach-Schwefeläthyl, Cyankalium und Schwefelcyankalium. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 160° bilde es ferner unter reichlicher Gas-(namentlich Kohlensäure-) Entwicklung eine ölige Flüssigkeit, wie es scheint Zweifach-Schwefeläthyl. (Vgl. S. 663.)

L. Henry (3) hat die früher (4) schon kurz erwähnten Verbindungen der Schwefelcyanäther (5) mit Brom- und Jodwasserstoffsäure etwas näher beschrieben, die durch Einleiten der trockenen Gase in die durch Eiswasser abgekühlten Aetherarten erhalten werden. Unter lebhafter Wärmeentwicklung entstehen farblose Krystalle, die in Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslich sind, von Wasser aber augenblicklich unter Abscheidung der Schwefelcyanäther zersetzt werden. Die Verbindungen mit Jodwasserstoffsäure bräunen sich sehr rasch an der Luft. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:  $C_2H_5NS + 2 HBr$ ;  $C_6H_{11}NS + 2 HBr$ . Die Jodwasserstoffverbindung scheint jedoch  $C_2H_5NS + HJ$  zu sein.

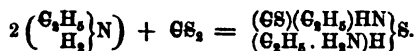
Henry rechnet diese Verbindungen zu den sogenannten molecularen. Auch das *Senföl* vereinigt sich mit Bromwasserstoffsäure zu Krystallen, die den obigen Verbindungen ähnlich sich verhalten, aber nur 1 Aeq. Bromwasserstoff enthalten.

*Senföl.*

A. W. Hofmann (6) macht, anschließend an Seine

(1) Chem. Soc. Q. J. VI, 193. — (2) Jahresber. f. 1857, 442. — (3) Instit. 1868, 361. — (4) Jahresber. f. 1867, 379. — (5) Diese Aether wurden durch Erhitzen der Jodide der Alkoholradicale mit Schwefelcyankalium in hermetisch verschlossenen Champagnerflaschen im Wasserbad dargestellt. — (6) Berl. Acad. Ber. 1868, 24, 465; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 25, 169, 201; Chem. Centr. 1868,

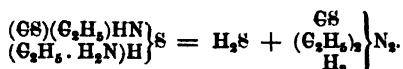
Untersuchung über die Isomeren der Nitrile (1), Mittheilungen über Isomerieen in der Reihe der *Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aether*. — Trockenes Schwefelcyan Silber wird viel weniger leicht von den Alkoholjodiden angegriffen, als Cyansilber. Die Mischung färbt sich in Folge von Jodsilberbildung schnell gelb, allein es bedarf einer längeren Digestion im Wasserbade, ehe die Reaction sich vollendet. Wird das Product destillirt, so gehen die gewöhnlichen Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aether von Cahours (2) über. Es wurden so die entsprechenden Aethyl- und Amyläther erhalten (3). — Analog der Darstellung des *Phenylsenföls* [Sulfocyanphenyl (4)] und *Naphtylsenföls* [Sulfocyanaphthyl (5)], lassen sich auch die übrigen entsprechenden Verbindungen erhalten. — Eine alkoholische Lösung von Aethylamin erwärmt sich auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff (6), und aus der neutral gewordenen Flüssigkeit krystallisiren, sofern die Aethylaminlösung hinreichend concentrirt war, sechsseitige Tafeln von äthylsulfocarbamins. Aethylamin :



Die Krystalle schmelzen bei 103° und sublimiren bei gelindem Erwärmen theilweise ohne Zersetzung. Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Mit Natronlauge liefert es unter Aethylaminentwicklung das Natriumsalz

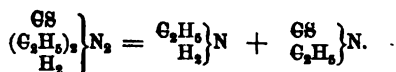
212, 593; 1869, 32; Zeitschr. Chem. 1868, 686; J. pr. Chem. CIV, 257; Compt. rend. LXVI, 132; LXVII, 925, 976; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 254; XVII, 67; Bull. soc. chim. [2] IX, 478. — (1) Jahresber. f. 1867, 361. — (2) Ann. Chem. Pharm. LXI, 91. — (3) Die Angabe Schlagdenhauffen's (Jahresber. f. 1858, 87), wonach bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aethylamin Schwefelwasserstoff und Sulfocyanäthyl sich bilden soll, beruht auf Irrthum. Es konnte weder Schwefelcyanäthyl noch Aethylsenföls auf diese Weise erhalten werden, sondern wurde nur Schwefelwasserstoff und Diäthylsulfocarbamid beobachtet. — (4) Jahresber. f. 1858, 349. — (5) Jahresber. f. 1858, 350, Anmerk. — (6) Jahresber. f. 1859, 379.

**Senföl.** der Aethylsulfocarbaminsäure. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die Säure in klaren, auf der Oberfläche schwimmenden Oeltropfen aus, die nach einiger Zeit zu fettigen Krystallen erstarren. Auf Zusatz von mehr Salzsäure lösen sich die Tropfen unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff auf, es bleibt nur salzs. Aethylamin in Lösung. — Beim Erhitzen des äthylsulfocarbamins. Aethylamins im Wasserbad entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff. Noch leichter erfolgt die Abscheidung des Gases durch Erhitzen der alkoholischen Lösung unter Druck auf 110 oder 120°. Beim Verdampfen hinterbleibt als ölartiges, leicht zu Krystallen erstarrendes Liquidum *Diäthylsulfocarbamid* :



Die Krystalle schmelzen bei 77°, lösen sich ebenfalls in Alkohol, sind jedoch in Wasser viel weniger löslich, als die vorige Verbindung. Salzsäure löst sie auf; die Lösung liefert mit Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag.

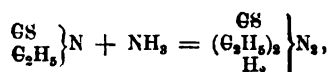
**Aethylsenföl.** Wird das Diäthylsulfocarbamid mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so entwickelt sich schon bei gelindem Erwärmen ein Dampf von stechendem Senfölgeruch, der sich zu einer gelben Flüssigkeit verdichtet, welche Hofmann als *Aethylsenföl* bezeichnet :



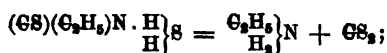
Wasserfreie Salzsäure wirkt wie die Phosphorsäure. Bei der Rectification wird die gelbe Flüssigkeit farblos und zeigt bei 134° einen constanten Siedepunkt (das isomere Sulfocyanäthyl siedet bei 147°); sie hat ein dem des Wassers nahezu gleiches spec. Gew. (1); die Dampfdichte be-

(1) Nach H. L. Buff (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 206) ist das spec. Gewicht bei 0° 1,0191; bei 21°,4 0,9975; bei 22° 0,9972; 133°,2 0,8791 bis 0,8735; der corrigirte Siedepunkt 133°,2.

stimmung im Dampfe des bei 185° siedenden Anilins ergab <sup>Aethylsenföl.</sup> auf Wasserstoff bezogen 43,75 (berechnet 43,5), auf Luft bezogen 3,03 (berechnet 3,02) (die gleichzeitige Bestimmung der Dampfdichte des Sulfocyanäthyls, im Wasserdampf vorgenommen, ergab 42,84, beziehungsweise 2,98). Mit der Haut in Berührung gebracht erzeugt das Aethylsenföl einen brennenden Schmerz, sein Geruch ist stechend und reizt zu Thränen. Mit Ammoniak erstarrt es zu einer Krystallmasse von Aethylsulfocarbamid :

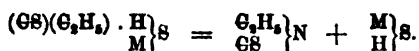


welches wie das Thiosinnamin der Allyl- und Phenylreihe schwach basische Eigenschaften hat, sich in Salzsäure löst und mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag liefert. Die Krystalle schmelzen bei 89°, sie lösen sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Wasser. Mit Aethylamin bildet das Aethylsenföl wieder Diäthylsulfocarbamid. Auch die Verbindungen mit Methylamin, *Methyläthylsulfocarbamid*, und mit Anilin, *Aethylphenylsulfocarbamid*, wurden dargestellt. Die erstere Verbindung bildet schöne, in Wasser, Alkohol und Salzsäure lösliche Krystalle, die bei 54° schmelzen. Die letztere Verbindung krystallisirt äußerst leicht, schmilzt bei 145°, während der aus Phenylsenföl und Aethylamin gebildete Harnstoff bei 97° schmilzt. Auch im Verhalten zu ihren Lösungsmitteln und besonders zu Salzsäure sind beide durchaus verschieden. — Dieß Verfahren ist ganz allgemein anwendbar; für die Reihe der Fettkörper ist folgendes kürzere Verfahren zu empfehlen, wie es für Aethylsenföl näher beschrieben wird. — Freie Aethylsulfocarbaminsäure zersetzt sich in ihre Componenten :



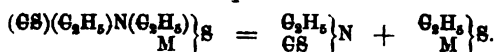
die Metallsalze jedoch, besonders in Gegenwart eines Ueberschusses von Metalllösung, zersetzen sich ohne Schwierigkeit in Aethylsenföl und Schwefelmetall :

Benzol.



Versetzt man z. B. eine Lösung des äthylsulfocarbamins. Aethylamins mit Silbernitrat, so entsteht zuerst ein weißer Niederschlag von äthylsulfocarbamins. Silber, während salpeters. Aethylamin in Lösung geht. Allein schon nach einiger Zeit schwärzt sich der Niederschlag selbst bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, unter Bildung von Schwefelsilber und Aethylsenföl, welch' letzteres beim Sieden reichlich mit den Wasserdämpfen übergeht. Gleichzeitig tritt Schwefelwasserstoff auf in Folge der Zersetzung des Silberhydrosulfids. Man darf hierbei keinen Ueberschuß von Silbernitrat anwenden. Das Aethylsenföl tauscht bei längerem Kochen mit salpeters. Silber seinen Schwefel gegen Sauerstoff aus und es entsteht Cyansäureäther, der sich zuletzt vollständig in Kohlensäure und Aethylamin verwandelt, so daß man nach längerem Kochen nur salpeters. Aethylamin in Lösung behält. In ähnlicher Weise, wie das Silbersalz, zersetzen sich die meisten Metallsalze der Aethylsulfocarbaminsäure, z. B. das Kupfer- oder Quecksilbersalz. Hofmann bediente sich in der Regel des Quecksilberchlorids. Hier vereinigt sich das salzs. Aethylamin mit dem Ueberschusse von Sublimat zu einer unlöslichen Verbindung, aus der das Aethylamin durch Behandlung mit einem Alkali wieder gewonnen werden kann. Es ist zwecklos, reines Aethylamin zu dieser Darstellung zu verwenden; ganz gut eignet sich das rohe Gemenge von tertiärer, secundärer und primärer Aethylbase und Ammoniak, das erhalten wird, wenn man alkoholisches Ammoniak mit Jodäthyl längere Zeit stehen läßt und die gebildeten Jodide mit einem Alkali destillirt. Diäthylamin verwandelt sich, wie eigens nachgewiesen wurde, eben so leicht in Aethylsenföl, als das Aethylamin. Schwefelkohlenstoff wirkt, zumal in alkoholischer Lösung, unter starker Wärmeentwicklung auf das Diäthylamin ein; es bildet sich diäthylsulfocarbamins. Diäthylamin, welches, mit

einem Metallsalze zerlegt, in diäthylsulfocarbamins. Metall Senföle. und Diäthylaminsalz übergeht. Beim Sieden liefert ersteres Aethylsenföl und ein Mercaptid :



Hat man mit Quecksilberchlorid gearbeitet, so löst sich der nach dem Abdestilliren des Senföls bleibende Rückstand weder in siedendem Wasser, noch in siedendem Alkohol auf, was Quecksilbermercaptid thun müßte; das Quecksilbermercaptid bildet, wie durch Versuche erhärtet wurde, mit Quecksilberchlorid eine in siedendem Wasser und Alkohol unlösliche Verbindung. Das Triäthylamin geht zwar mit Schwefelkohlenstoff gleichfalls eine Verbindung ein, jedoch läßt sich daraus kein Senföl erhalten. Die Gegenwart von Ammoniak ist mehr vortheilhaft, als hinderlich. — Auch die Quecksilbersalze greifen das Aethylsenföl an, doch viel weniger leicht und rasch, als Silbernitrat. Trotzdem vermeide man einen großen Ueberschuß von Sublimat und wende für je 2 Mol. Jodäthyl 1 Mol. Quecksilberchlorid an. Es wurden so zwischen 60 und 70 pC. der nach dem Jodäthyl berechneten Menge Aethylsenföl erhalten.

Das *Methylsenföl*  $\frac{\text{GH}_3}{\text{GS}}\bigg\}_{\text{N}}$  wurde sowohl durch Ueber- Methylsenföl. führung des methylsulfocarbamins. Methylamins in Dimethylsulfocarbamid, als nach der zweiten Methode dargestellt. Es siedet bei 119°, schmilzt bei 34° und erstarrt bei 26°. Es erstarrte nach der Destillation mit Wasserdampf zu einer prachtvollen Krystallmasse. Die Dampfdichtebestimmung (im Anilindampf) ergab 34,82 auf Wasserstoff bezogen (berechnet 36,5), oder 2,42 auf Luft bezogen (berechnet 2,53).

Wird das *Amylsenföl* nach der ersten Methode darge- Amylsenföl. stellt, so erfolgt der Uebergang des amylsulfocarbamins. Amylamins (1) in Diamylsulfocarbamid und die Verwand-

(1) Jahresber. f. 1859, 379.



**Amylsenöl.** lung des letzteren in Amylsenöl etwas schwieriger, als bei den Aethyl- und Methylverbindungen. Bei Anwendung der zweiten Methode läßt man zweckmäßig, statt die Verbindung ohne Weiteres durch Kochen des in verdünnter Alkohollösung erzeugten Quecksilberniederschlags abzu-destilliren, die entwickelten Dämpfe längere Zeit in die siedende Mischung zurückfließen. Nach vollendeter Reaction wird das Schwefelquecksilber abfiltrirt, das Amylsenöl mit Wasser gefällt, gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und schließlich durch Destillation gereinigt. Das Amylsenöl  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{GS}\text{N}$  ist eine bei 183 bis 184° siedende Flüssigkeit (1); der Geruch desselben ist demjenigen der Methyl- und Aethylverbindung analog, aber weniger entschieden. Die Dampfdichtebestimmung (im Anilindampf) ergab 63,42, resp. 4,40 (berechnet 64,5, resp. 4,48).

**Tolylsenöl.** Die Senföle der aromatischen Reihe lassen sich nach dem zweiten Verfahren nicht darstellen. Das Ditolylsulfo-carbamid (2) entwickelte, mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, aromatische Dämpfe, die sich zu einem gelben, bald krystallinisch erstarrenden Oele verdichten. Eine Beimischung von etwas Ditolylsulfo-carbamid läßt sich durch Umkrystallisiren aus Aether, worin das Tolylsenöl außerordentlich löslich ist, ohne Schwierigkeit entfernen. Man erhält so das Tolylsenöl  $\text{C}_7\text{H}_7\text{GS}\text{N}$  leicht in weißen, centimeterlangen Nadeln, die täuschend den Geruch des Anisöls besitzen. Sie sind auch in Alkohol leicht löslich, nur wenig in Wasser. Das Tolylsenöl siedet bei 237°, schmilzt bei 26° und erstarrt bei 22°. Durch Erwärmen mit Toluidin entsteht *Ditolylsulfo-carbamid*; mit Ammoniak bildet sich

(1) Nach H. L. Buff (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 206) ist das spec. Gewicht bei 0° 0,9575; bei 17° 0,9419; bei 182° 0,7875; der Siedepunkt ist 182° (corrigirt). — (2) Jahresber. f. 1863, 427.

geschwefelter *Monotolylharnstoff*, mit Anilin ein geschwefelter *Phenyltolylharnstoff*, der sich leicht in schönen Krystallen erhalten läßt.

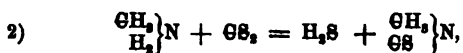
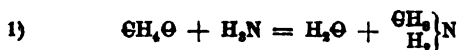
Löst man *Benzylamin* in Schwefelkohlenstoff, so entsteht eine weiße krystallinische Verbindung. Diese liefert, da das Benzylamin den Ammoniakrest in der Methylgruppe enthält, direct mit Alkohol und Quecksilberchlorid bei der Destillation *Benzylsenföl*, das sich auf Zusatz von Wasser zum Destillat in klaren schweren Tropfen abscheidet. Das *Benzylsenföl*  $\text{C}_7\text{H}_7\text{CS}\text{N}$ , isomer mit Tolylsenföl, siedet bei ungefähr  $243^\circ$  und besitzt in auffallendem Grade den Geruch der Brunnenkresse. — Auch das *Menaphthylamin* (S. 640) liefert, mit Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid behandelt, ein Senföl. — Alle diese Verbindungen verhalten sich, besonders den Ammoniaken gegenüber, wie Aethyl- und Allylsenföl.

Von den Harnstoffen wurden noch die Methyl- und Amylsulfocarbamide und die Methylamyl- und Amyltolylsulfocarbamide dargestellt, welche sämmtlich ausgezeichnet krystallisiren.

Die Constitution der Körper dieser Reihe, sowie die der entsprechenden Schwefelcyanüre ergibt sich durch folgende Betrachtung. Beide Körper (hier der Methylreihe) entstammen zuletzt dem Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak unter Abscheidung von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Schwefelwasserstoff :



Die Natur der gebildeten Verbindung hängt bloß von der Reihenfolge der einzelnen Processe ab : bei dem Methylsenföl haben wir :

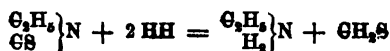


beim Schwefelcyanmethyl :

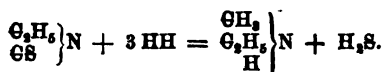


Reactionen  
der Benzole.

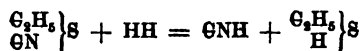
Diese Betrachtungen werden durch folgende Reactionen unterstützt. Wird eine alkoholische Lösung von Aethylsenföl mit Zink und Salzsäure versetzt, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff in allmählig abnehmender Menge mehrere Tage lang, jedoch keine Kohlensäure, während sich die Flüssigkeit mit weißen Nadeln füllt. Wird die Flüssigkeit destillirt, so geht dieser Körper, *Methylsulfoaldehyd*  $\text{CH}_3\text{S}$ , mit den Wasser- und Alkoholdämpfen über und sammelt sich, zu Krystallen verdichtet, auf dem Wasser der Vorlage. Auch im Rückstand scheidet sich beim Erkalten ein Theil dieser Verbindung aus. Versetzt man die zinkchloridhaltige Flüssigkeit nach dem Abfiltriren der Krystalle mit starker Natronlauge, bis das Anfangs gefällte Zinkoxyd sich wieder gelöst hat, so erscheint auf Zusatz von Alkohol auf der Oberfläche eine Schicht von Aethyl- und Methyläthylamin. Wir haben also die Hauptzersetzung nach der Gleichung :



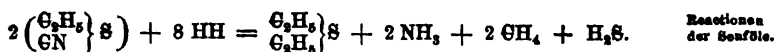
und untergeordnet :



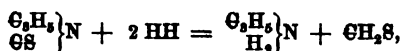
Auch bei gleicher Behandlung des isomeren *Schwefelcyanäthyls* entwickelt sich Schwefelwasserstoff ohne Kohlensäure, doch ist derselbe reichlich gemengt mit Cyanwasserstoff, Mercaptan, Aethylsulfid und Grubengas, denen durch Destillation noch etwas Aethylbisulfid beigesellt wird. Der Rückstand liefert mit Natronlauge erhitzt Ammoniak und Methylamin. Wir haben also die Zersetzungsgleichung :



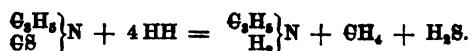
und secundär :



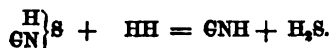
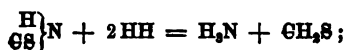
Die Cyanwasserstoffsäure verwandelt sich theilweise in Methylamin:  $\text{GNH} + 2 \text{HH} = \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \text{N}$ . Die Einwirkung des Wasserstoffs auf das *Allylsenfö*l geht analog der auf Aethylsenfö vor sich, entgegen den Behauptungen Oeser's (1). Wir erhalten Allylamin und Methylsulfaldehyd nach der Gleichung:



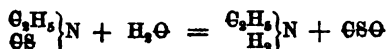
dagegen secundär neben Schwefelwasserstoff kein Methylallylamin, sondern Allylamin und Sumpfgas:



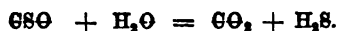
Bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelcyanwasserstoffsäure (Zink, Salzsäure und Schwefelcyankalium) ging die Zersetzung nach beiden Richtungen vorwärts:



Die Cyanwasserstoffsäure tritt hierbei jedoch nur als Methylamin auf. — Mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre 8 bis 10 Stunden auf 200° erhitzt, zerfällt das Aethylsenfö in Aethylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff:



und

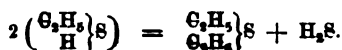
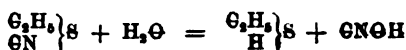


Dieselbe Zersetzung erfolgt, wenn statt des Wassers concentrirte Salzsäure angewandt wird, nur ist sie bereits nach einstündigem Erhitzen auf 100° beendigt. — Auf Schwefel-

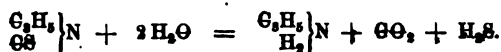
(1) Jahresber. f. 1865, 405.

Reactionen  
des Benföls.

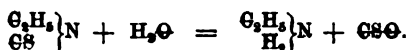
cyanäthyl wirkt Wasser selbst bei hohen Temperaturen nur äußerst langsam ein. Selbst nach mehrtägiger Digestion bei 200° waren noch erhebliche Mengen unzersetzt geblieben. Leichter erfolgt auch hier die Zersetzung in Gegenwart concentrirter Salzsäure. Die Producte sind Schwefeläthyl, Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff :



Das *Allylsenföls* zerfällt unter dem Einfluß des Wassers in hoher Temperatur, zumal bei Gegenwart von Salzsäure nach der Gleichung :



Außerdem vollendet sich noch ein anderer Proceß, es entsteht neben dem Allylamin eine zweite flüssige äußerst hochsiedende Base, die ein amorphes Platinsalz bildet. Sie bleibt als ölige, mit den Wasserdämpfen nicht überzutreibende Schicht zurück, wenn man das Product der Einwirkung der Salzsäure auf Allylsenföls mit Natronlauge destillirt. — Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf *Aethylsenföls* wie Wasser und Salzsäure. Mit concentrirter Schwefelsäure dagegen vermischt es sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und nach einigen Minuten erfolgt äußerst lebhafte Entwicklung von Sulfokohlenoxyd, die sich bei äußerer Erwärmung bis zu explosiver Heftigkeit steigern kann. Der Rückstand enthält schwefels. Aethylamin :

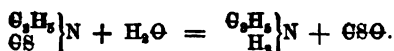


Erst bei Berührung mit Wasser, zumal in Gegenwart eines Alkali's, verwandelt sich das Sulfokohlenoxyd in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. — Auch auf Schwefelcyanäthyl wirkt verdünnte Schwefelsäure nur langsam ein; von

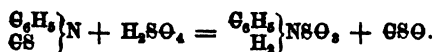
concentrirter wird es energisch angegriffen, es entwickelt sich unter lebhafter Wärmeentwicklung Kohlensäure und schweflige Säure. Bei der Destillation der mit Wasser vermischten Flüssigkeit gehen schwefelhaltige ätherische Producte über; der stark gebräunte Rückstand entwickelt auf Zusatz von Kalkhydrat Ammoniak in reichlicher Menge. Die Reaction verläuft also in ähnlicher Weise, wie bei Einwirkung des Wassers oder der Salzsäure; auch hier wird die Aethylgruppe an Schwefel gebunden ausgeschieden (Vgl. S. 574).

Reactionen  
der Senföle.

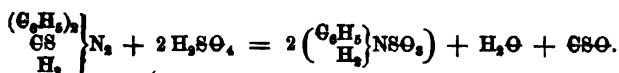
Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das *Allylsenfö*l ist der auf Aethylsenfö analog :



Diese Methode ist sehr zur Darstellung des Allylamins zu empfehlen. Aus dem Allylamin wurde *Allylformonitril* von furchtbarem Geruch dargestellt, dasselbe auch in Senfö zurückverwandelt. — Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenyl- und Tolylsenfö bildet sich Sulfokohlenoxyd und die Aminsulfosäure :



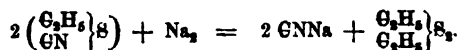
Endlich verwandeln sich auch das Phenylsulfocarbamid und seine Homologen und Analogen genau in demselben Sinne :



Bei Gegenwart eines Ueberschusses von Schwefelsäure wirkt das ausgeschiedene Wassermolecul auf das Sulfokohlenoxyd nicht ein. — Bei Einwirkung der Salpetersäure auf das Aethylsenfö bilden sich Aethylamin, Kohlensäure und Schwefelsäure, während das Schwefelcyanäthyl hierbei nach Muspratt (1) *Aethylsulfosäure*  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$  liefert. Wie das Aethylsenfö verhalten sich auch die Homologen und

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 673, 687.

das Allylsenfö. — Unter dem Einfluß von Natrium zerfällt das Schwefelcyanäthyl glatt in Cyan und Aethylbisulfid :



Thiosinnamin.

R. L. Maly (1) hat Seine Untersuchungen (2) über *Thiosinnamin* fortgesetzt. — Wird eine alkoholische Lösung von Thiosinnamin mit Jodlösung versetzt, so lange noch Entfärbung eintritt, so giebt die eingedampfte Flüssigkeit eine reiche Krystallisation von *Thiosinnamindijodid* (3)  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{S} \cdot \text{J}_2$ , das durch Waschen mit Aether von überschüssigem Jod befreit und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Es bildet spröde, glänzende, fast farblose Krystallgruppen von hohem specifischem Gewicht. Es schmilzt nicht unverändert, sondern giebt stets eine dunkelbraune Flüssigkeit; bei stärkerem Erhitzen entweichen reichliche violette Dämpfe, später nach Allylverbindungen riechende Körper und es hinterbleibt etwas leicht verbrennliche asche-freie Kohle. Es löst sich in Wasser und Alkohol und krystallisirt namentlich gut aus letzterem. In Aether löst es sich nicht. Es beginnt bei 90° zu schmelzen; die vollständige Verflüssigung tritt erst in höherer Temperatur ein. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, entwickelt es Jodwasserstoff und färbt sich die Flüssigkeit violett. Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig ein und scheidet Jod ab. Die wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Jodsilber, der alles Jod enthält; frisch gefälltes Chlorsilber wird unter der wässerigen Lösung des Thiosinnamindijodids gelb, wobei genau die Hälfte Jod durch Chlor ersetzt wird. Das Dijodid wurde in Wasser

(1) Wien. Acad. Ber. LVII (zweite Abth.), 573; J. pr. Chem. CIV, 409; Chem. Centr. 1869, 337; Bull. soc. chim. [2] XII, 66; Zeitschr. Chem. 1869, 258. — (2) Jahresber. f. 1866, 423. — (3) Wie A. Strecker mittheilt (Ann. Chem. Pharm. CL, 134) hat Er diese Verbindung schon im Jahr 1863 untersucht und kurz beschrieben.

gelöst, mit frisch gefälltem Chlorsilber digerirt und nach 24 stündigem Stehen das Filtrat eingedampft. Der Rückstand, aus Alkohol umkrystallisirt, gab aus kleinen farblosen Krystallen bestehende Krystallgruppen von *Thiosinnaminjodochlorid*  $C_4H_8N_2S \cdot JCl$ . Diefs ist in Wasser und Alkohol löslich, schmilzt zu einer gelblichen Flüssigkeit und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. — Digerirt man wässeriges Thiosinnamindijodid mit Cyansilber, so färbt sich dieses gelb und das klare Filtrat scheidet beim Abdunsten ein weifagelbes Pulver aus, das außer Thionsinnamin noch Jod und Silber enthält, wahrscheinlich Thiosinnaminjodocyanid-Cyansilber. Es löst sich weder in Wasser, noch in Alkohol, Aether oder Ammoniak. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Wärme gelöst, wobei sich etwas Joddampf entwickelt. Trocken erhitzt bläht es sich auf wie eine Pharaoschlange.

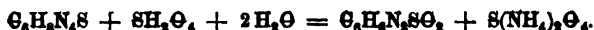
Eine wässerige Lösung von Thiosinnamin löst bei längerem Stehen etwas Jodäthyl. Wird je 1 Mol. Jodäthyl und Thiosinnamin in Alkohol gelöst und die Mischung zum Abdunsten hingestellt, so verwandelt sich allmählig Alles in grofse farblose wasserhelle Krystalle von *Thiosinnaminjodäthyl*  $C_4H_8N_2S \cdot C_2H_5J$  (1). Es löst sich fast in jedem Verhältnifs in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei  $72^\circ$  zu einer wasserhellen Flüssigkeit und giebt bei weiterem Erhitzen allylartig riechende Zersetzungsproducte. Die wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Jodsilber, und ist die Flüssigkeit dann jodfrei. — Analog wurde das *Thiosinnaminjodamyl*  $C_4H_8N_2S \cdot C_5H_{11}J$  in farblosen zerfließlichen Krystallen erhalten, nur krystallisirt die Lösung viel schwieriger. Benzoylchlorid und Thiosinnamin scheinen sich zu verbinden; Aethylenchlorid verbindet sich nicht mit Thiosinnamin.

(1) Vgl. Weltsien, Jahresber. f. 1855, 656.



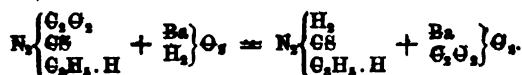
Thiosin-  
amin.

Leitet man Cyan in eine alkoholische Thiosinnaminlösung, so färbt sich diese langsam röthlich bis braun; stellt man sie, wenn sie stark nach Cyan riecht, bei Seite, so scheidet sich innerhalb 24 Stunden eine grüngelbe, bisweilen braun gefärbte krystallinische Substanz ab. Man filtrirt den Krystallbrei ab, reinigt ihn durch Waschen mit warmem und öfteres Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol. Man erhält so das *Thiosinnamindicyanid*  $C_6H_5N_2S \cdot 2CN$  in mikroskopischen goldgelben Blättchen, mit einem Stich ins Bronzeartige, die sich als längliche, an beiden Enden durch je zwei Flächen abgestutzte Tafeln erweisen. Es ist in kochendem Alkohol ziemlich löslich und scheidet sich beim Erkalten zum größten Theil wieder ab. Von Wasser wird es nicht aufgenommen, sehr wenig von Benzol oder Aether. Die alkoholische Lösung ist gelb gefärbt und wirkt nicht auf Lackmus; mit Silberoxyd digerirt bildet sie kein Cyansilber. Ueber Schwefelsäure oder Chlorcalcium getrocknet verliert die Substanz nichts bei  $100^\circ$ ; stärker erhitzt schmilzt sie, zersetzt sich aber dabei zugleich unter Schwarzfärbung, Ausstoßung allylartig riechender Dämpfe und Abscheidung von schwerverbrennlicher Kohle. In Aetzkali tritt leicht Lösung ein und beim Erwärmen Ammoniakentwicklung, unter Bildung einer kaum gelblichen, hellgrün fluorescirenden Lösung. — Das Dicyanid löst sich in verdünnter Schwefelsäure, namentlich beim Erwärmen, leicht auf und aus der lichtgelben Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten *Oxalylthiosinnamin*  $C_6H_5N_2SO_2$  in langen dünnen, zu Gruppen oder Büscheln vereinigten citrongelben Nadeln. Die Mutterlauge enthält außerdem Ammoniumsulfat :



Reiner erhält man die Substanz durch Krystallisiren aus Alkohol in glänzenden citrongelben Tafeln. Das Oxalylthiosinnamin löst sich mäßig in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Es schmilzt

zwischen 89 und 90° zu einer klaren hellgelben Flüssigkeit, die beim Abkühlen sogleich zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Stärker erhitzt sublimirt die größte Menge unverändert. Auf Platinblech rasch erhitzt, giebt es mit Flamme verbrennende Zersetzungsproducte und läßt wenig leichter Kohle zurück. Die wässrige Lösung reagirt deutlich sauer, wird von Chlorbaryum nicht im mindesten getrübt und giebt Niederschläge mit Silbersalzen, Bleizuckerlösung, und Barythydrat, die sich jedoch sofort schon unter Flüssigkeit verändern oder schon von vornherein Zersetzungsproducte sind. Mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, wird die gelbe Lösung des Oxalylthiosinnamins farblos und giebt intensive Schwefelsäurereaction; mit Zink und verdünnter Schwefelsäure entfärbt sie sich ebenfalls und entwickelt langsam Schwefelwasserstoff. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit orangerother Farbe; Kalilauge bringt keine sichtliche Veränderung hervor. — Mit Barythydrat bildet sich sofort ein Niederschlag von oxals. Baryt und in Lösung bleibt Thiosinnamin:



Der durch Silbernitrat in der wässrigen Lösung von Oxalylthiosinnaminlösung entstehende eigelbe voluminöse Niederschlag geht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter der Flüssigkeit in Schwefelsilber über, während das Oxalylthio-

sinnamin sich in Oxalylallylharnstoff  $\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{.H} \end{array} \right.$  verwandelt.

Hat man die Entschwefelung unter Erwärmung vorgenommen und vom Schwefelsilber abfiltrirt, so scheiden sich aus der nun farblosen Lösung feine weiße, zu Gruppen vereinigte Na-

deln von Oxalylharnstoffsilber  $\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{.Ag} \end{array} \right.$  aus, die sich

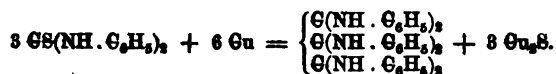
aus warmem Wasser umkrystallisiren lassen. Aber auch

Thiosin-  
amin.

dieser Körper erleidet ziemlich leicht weitere Spaltung. Hat man nämlich einen grossen Ueberschuß von Silbernitrat zum Oxalylthiosinnamin gesetzt und gekocht, so scheidet sich aus der vom Schwefelsilber abfiltrirten Flüssigkeit ein weißer schwerer pulveriger Niederschlag von oxals. Silberoxyd ab. Die Flüssigkeit sollte nun *Allylharnstoff* (1) enthalten; als das Filtrat verdunstet wurde, schieden sich bald farblose Prismen ab, die abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt wurden. Sie waren auch in Alkohol löslich und ihr Schmelzpunkt lag bei 141°.

Sulfocarb-  
amid.

Erhitzt man, nach V. Merz und W. Weith (2), *Sulfocarbamid* (Diphenylsulfocarbamid) mit Kupfer (3) auf 150 bis 200°, so wird der Schwefel entzogen und man erhält reichliche Mengen eines Condensationsproductes  $C_6(NH.C_6H_5)_6$ , nach der Gleichung:



Dieses *Tricarbohexanilid* wird durch verdünnte Salzsäure vom Kupfersulfür getrennt, durch Natronlauge gefällt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ligroin und wässerigem Weingeist rein erhalten. Es löst sich in 22 Th. absolutem Weingeist von 0°, viel leichter in heissem. Aus heisser alkoholischer Lösung krystallisirt es in weißen Nadeln, beim Verdunsten der Lösung in kaltem Alkohol dagegen in farblosen, zolllangen und lebhaft glänzenden Prismen. Es wird selbst von siedendem Wasser nur spurweise gelöst und beim Erkalten wieder in Nadeln abgeschieden.

(1) Vgl. Cahours und Hofmann, Jahresber. f. 1856, 586. —

(2) Zeitschr. Chem. 1868, 513 u. 609; Bull. soc. chim. [2] X, 484. —

(3) Zu Entschwefelungen sehr geeignetes Kupfer erhält man durch Eintragen von überschüssigem Zink in eine heisse, stark schwefels. Lösung von Kupfervitriol. Die Flüssigkeit bleibt von selbst im Sieden und die Reduction ist selbst bei 10 bis 20 Pfund Vitriol in wenigen Minuten vollendet. Das Kupfer wird schliesslich in einem Strom von Leuchtgas erhitzt.

Das reine Anilid schmilzt bei  $143^{\circ}$ ; kurze Zeit und nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt erstarrt es strahlig-krystallinisch, sonst glasartig. Es ist nicht unzersetzt flüchtig und bei der Destillation steigt die Temperatur ohne Haltpunkte von  $240$  bis über  $360^{\circ}$ . Gegen  $250^{\circ}$  destillirt eine anilinhaltige Flüssigkeit, von  $280^{\circ}$  an eine gallertartige, zu Glas erstarrende Masse von bittermandelölartigem Geruch, während ein kohligter Rückstand bleibt. Das Hexanilid besitzt stark basische Eigenschaften, fällt in alkoholischer Lösung verschiedene Metallsalze, z. B. Eisenoxyd- und Kupfersalze, nicht aber Bleisalze. Es erhitzt sich stark im Salzsäurestrom und absorbiert gegen 3 Mol. Säure, von denen jedoch bei  $100^{\circ}$  nur 2 zurückgehalten werden. — Das *Tricarbohexanilid-Dihydrochlorat*,  $\text{C}_6(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , verliert selbst bei  $200^{\circ}$  noch keine Salzsäure, krystallisirt in weißen Schuppen, löst sich nicht leicht in Wasser (wasserfrei gedacht: in 51 Th. Wasser von  $0^{\circ}$ ), noch weniger in Salzsäure, sehr leicht in Weingeist. Es reagirt schwach alkalisch und verliert sein Wasser bei  $100^{\circ}$ . Platinchlorid fällt aus der heißen Lösung orangegelbe glänzende Blättchen des *Platindoppelsalzes*  $\text{C}_6(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ , die zur Lösung gegen 1100 Th. Wasser von  $0^{\circ}$  erfordern. — *Tricarbohexanilid-Dinitrat*,  $\text{C}_6(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2\text{NO}_3\text{H}$ , wird beim Vermischen einer heißen alkoholischen Lösung mit Salpetersäure in perlmutterglänzenden Blättchen abgeschieden. Reagirt deutlich alkalisch und löst sich in 300 Th. Wasser von  $0^{\circ}$ . — Das *Tricarbohexanilid-Disulfat*  $\text{C}_6(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2\text{SO}_4\text{H}_2$  krystallisirt aus heißer schwefelsäurehaltiger Lösung in farblosen breiten Nadeln von stark saurer Reaction. — Das *Diacetat*, bei  $80^{\circ}$  gleich  $\text{C}_6(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , bildet kleine, wasserhelle, glasglänzende Prismen, die bei circa  $130^{\circ}$  alle Säure verlieren. Das *Dioxalat*  $\text{C}_6(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  reagirt sauer und bildet perlmutterglänzende, farblose bis weiße, nur wenig lösliche Blättchen.

Sulfocarbanilid.

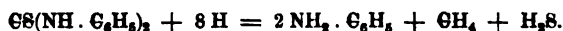
Durch Zusammenschmelzen von Sulfocarbanilid und Kupfer erhält man das *Tricarbohexatoluid*,  $C_6(NH \cdot C_7H_7)_3$ . Es krystallisirt aus Alkohol, vorzüglich aber aus Ligroin in langen, büschelförmig gruppirten, theilähnlichen Nadeln; mitunter entstehen wasserhelle kurze dicke Prismen, die jedoch beim Umkrystallisiren in die Nadeln übergehen. Es löst sich in 13,5 Th. Alkohol von 0°, viel leichter in heissem Alkohol, Ligroin oder Aether. Gegen Wasser verhält es sich wie das entsprechende Anilid. Es schmilzt bei 123°, erstarrt zur wasserhellen glasartigen Masse und hinterläßt bei der Destillation viel kohligen Rückstand. Alkoholische Lösungen reagiren stark alkalisch und fällen u. a. Eisenoxyd-, Kupfer- und auch Bleisalze. — Die Hexatoluidsalze krystallisiren sehr gut, sind aber weit weniger löslich als die Hexanilidsalze. Hexatoluid absorbirt etwas mehr als 2 Mol. Salzsäuregas, verliert aber den Ueberschuß bei 100°. Das *Dihydrochlorat*  $C_6(NH \cdot C_7H_7)_3 \cdot 2HCl + 2H_2O$  krystallisirt aus kaltem Alkohol beim Verdunsten in großen wasserhellen Prismen, aus heissem Wasser in mehr tafelförmigen Krystallen. Von Weingeist wird es ausnehmend leicht gelöst, weniger leicht von heissem Wasser und erst von 170 Th. Wasser von 0°. Die Lösungen sind schwach alkalisch. Beim Vermischen einer heissen Lösung mit Platinchlorid wird das *Platindoppelsalz*  $C_6(NH \cdot C_7H_7)_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$  in feinen gelben bis orangefarbenen Prismen abgeschieden. Löst sich wenig in heissem Wasser und erst in 2200 Th. Wasser von 0°. — Das *Dinitrat*  $C_3 \cdot (NH \cdot C_7H_7)_3 \cdot 2NO_3H$  wird aus der Lösung der Base in Weingeist in weißen Nadeln, aus siedendem Wasser in farblosen Prismen erhalten. Verlangt gegen 1400 Th. Wasser von 0° zur Lösung. — Das *Sulfat*  $C_6(NH \cdot C_7H_7)_3 \cdot SO_4H_2$  schießt aus heissem Wasser in farblosen, lebhaft glänzenden irisirenden Blättchen an, reagirt neutral und ist ziemlich schwer löslich in Wasser.

Der Schwefel im Sulfocarbanilid läßt sich auch durch Halogene, z. B. durch Chlor mittelst Chlorblei ersetzen. —

Entschwefelung mit Kupfer wurde noch bei verschiedenen Verbindungen beobachtet. So wird selbst *Schwefelkohlenstoff* durch Kupfer bei 200° zwar langsam, bei 250° aber energisch zersetzt. Auf Kupferchlörür wirkt Schwefelkohlenstoff bei 250° kaum ein, auf Kupferjodür selbst bei 300° in keiner Weise.

Sulfocarb-  
anilid.

Setzt man zu Sulfocarb-anilid in warmer alkoholischer Lösung Zink und Salzsäure, so entweicht bald reichlich Schwefelwasserstoff und man erhält (nach 2 bis 3 Tagen) *Anilin* nach der Gleichung :



Analog erhält man aus dem Sulfocarb-toluid, doch langsamer, *Toluidin*. — Rhodanwasserstoff wird durch Zink und verdünnte Schwefelsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff und *Methylamin* zersetzt :



Die Einwirkung geht äußerst langsam vor sich und es muß von Zeit zu Zeit vom Zinkvitriol abgegossen werden.

Sulfocarb-anilid und Sulfocarb-toluid werden von mäßig verdünnter Salzsäure bei 160 bis 170° völlig zersetzt. Es entstehen hierbei Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und salzs. Anilin, resp. Toluidin. Zugleich wurden, besonders bei Sulfocarb-anilid, geringe Mengen einer festen, in Nadeln krystallisirenden Base erhalten. — Tricarbohexanilid wird von wässriger Salzsäure bei 160° kaum, dagegen vollständig bei 6 bis 8 stündigem Erhitzen auf 200 bis 220° in Anilinhydrochlorat und Kohlenoxyd zersetzt. Wie im nächsten Jahresbericht genauer mitzuthellen ist, hat sich durch weitere Versuche von Merz und Weith (1) das sogenannte Tricarbohexanilid als *Triphenylguanidin*  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3$  und das Tricarbohexatoluid als *Tritolylguanidin*  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3$  herausgestellt.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 583.

Phenylsulfo-  
carbamid.

H. Schiff (1) stellte das *Phenylsulfo-carbamid* durch Erhitzen von Schwefelcyanammonium mit Anilin dar. Er erhielt so farblose Nadeln  $C_7H_5N_2S$ , die die Eigenschaften des Phenylsulfo-carbamids  $CS \begin{Bmatrix} NH_2 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{Bmatrix}$  und nicht die des Anilinsulfo-cyanats  $S \begin{Bmatrix} CN \\ NH_2 \cdot C_6H_5 \end{Bmatrix}$  zeigen. Mit Eisenchlorid erwärmt liefert es Phenylharnstoff nach der Gleichung :

Organische  
Basen.  
Hydroxyl-  
amin.

Der ausführlichen Abhandlung von W. Lossen (2) über die Reductionsproducte des Salpetersäureäthers entnehmen wir Folgendes. Zur Darstellung des Salpetersäureäthers (3) giebt Er folgende Vorschrift : 400 Grm. reine Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., welche vorher mit salpeters. Harnstoff (15 Grm. auf 1 Liter) bis zum lebhaften Kochen erhitzt und dann wieder abgekühlt wurde, werden mit 300 Grm. käuflichem absolutem Alkohol gemischt, der Mischung 100 Grm. salpeters. Harnstoff zugesetzt und aus einer tubulirten Retorte destillirt. Sobald etwa die Hälfte bis  $\frac{2}{3}$  abdestillirt sind, läßt man durch einen im Tubulus befestigten Scheidetrichter, der wieder eine frisch bereitete Mischung von 400 Grm. Salpetersäure und 200 Grm. Alkohol enthält, dies Gemisch in dem Maße in die Retorte tropfen, als deren Inhalt abdestillirt. Füllt man den Trichter immer wieder mit frisch bereiteter Mischung, so erhält man leicht in einem Tage mehrere Pfund Salpetersäureäther. Man kann auch über Nacht

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 338. — (2) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 220; Zeitschr. Chem. 1868, 399; Chem. Centr. 1869, 358; Bull. soc. chim. [2] X, 406. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1865, 157.

stehen lassen. Die 100 Grm. salpeters. Harnstoff reichen für 10 bis 15 Pfund Aether aus, allmählig jedoch wird er verbraucht, und wenn man nicht nach einigen Tagen neue Mengen zusetzt, so wird der Inhalt der Retorte unter lebhafter Bildung von rothen Dämpfen und Zerstörung des Harnstoffs zersetzt. Der Salpetersäureäther wird nach dem Waschen mit Wasser direct verwendet. — Zur Reduction des Salpetersäureäthers werden mehrere große Kolben mit je 120 Grm. Salpetersäureäther, 400 Grm. granulirtem Zinn, 800 bis 1000 CC. reiner käuflicher Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und deren dreifachem Volum Wasser beschickt. Bald tritt von selbst Reaction ein, die man nur zuweilen durch Umschütteln befördert und ohne äußere Erwärmung sich vollenden läßt. Der Inhalt sämmtlicher Kolben wird dann zusammengegossen, mit mindestens dem gleichen Volum Wasser verdünnt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat Anfangs über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbad eingedampft. Zuerst krystallisirt Salmiak oder eine Verbindung von Salmiak mit Chlorzinn, die bei größeren Quantitäten am Besten entfernt werden. Bei weiterem Eindampfen erhält man ein Gemenge von Salmiak und salzs. Hydroxylamin; die letzten Mutterlaugen enthalten die kohlenstoffhaltigen Producte neben entstandenen Metallchloriden, die selbst bei Anwendung reiner käuflicher Salzsäure erhalten werden. Am Besten rührt man die nach möglichst weitem Eindampfen erhaltene Salzmasse von Salmiak und salzs. Hydroxylamin mit möglichst wenig kaltem absolutem Alkohol an, läßt die Mutterlauge abtropfen und verdrängt die letzten Reste derselben durch absoluten Alkohol. Das Gemisch von Salmiak und salzs. Hydroxylamin wird dann mit absolutem Alkohol zur Lösung des Hydroxylaminsalzes ausgekocht, die filtrirte Lösung noch heiß mit Platinchlorid zur Abscheidung des Salmiaks versetzt und filtrirt; das salzs. Hydroxylamin wird durch Platinchlorid nicht gefällt und krystallisirt aus dem Filtrat entweder direct beim Erkalten,

Hydroxyl-  
amin.



Hydroxyl-  
amin.

oder nach einigem Eindampfen. Die erste Krystallisation ist fast ganz rein, die späteren müssen umkrystallisirt werden. — Zur Gewinnung der kohlenstoffhaltigen Körper wurde die Mutterlauge von salzs. Hydroxylamin und Salzmik, sowie die Mutterlauge des Filtrats vom Platinsalmiak, mit Wasser stark verdünnt, mäßig erwärmt und durch kohlens. Natron die schweren Metalle ausgefällt. Das Filtrat von dem Niederschlag wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, wieder eingengt, das mit harzartigen Verunreinigungen auskrystallisirende Kochsalz entfernt, die auf dem Wasserbad ganz eingedampfte Flüssigkeit mit absolutem Alkohol ausgezogen, eingedampft und nochmals ausgezogen. Aus dem durch Verdampfen dieser Lösung erhaltenen Syrup schieden sich bei monatelangem Stehen nur wenige Krystalle aus, die sich als salzs. Hydroxylamin erwiesen. Die Hauptmenge löste sich leicht wieder in absolutem Alkohol, Aether schied hieraus wieder nur einen Syrup und wenige Kryställchen von Hydroxylaminsalz aus. Der Syrup wurde daher in Wasser gelöst und mit einer der darin enthaltenen Salzsäure äquivalenten Menge Schwefelsäure eingedampft. Auch das Sulfat war syrupartig und löste sich zum größten Theil in absolutem Alkohol. Die Lösung wurde mit der berechneten Menge Oxalsäure versetzt, die Schwefelsäure mit Barythydrat ausgefällt, das Filtrat abgedampft und mit etwas absolutem Alkohol vermischt. Beim Erkalten und Stehen setzten sich Krystallmassen ab, die nach einigen Tagen herausgenommen, mit absolutem Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst, filtrirt, eingedampft und aus kochendem, fast absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Krystalle sind ein Gemisch verschiedener Oxalate. Aus der Mutterlauge wurden durch Eindampfen unter Zusatz von etwas Oxalsäure neue Krystallrinden erhalten, schliesslich blieb jedoch noch immer ein unkrystallisirbarer Syrup. — Bezüglich des Hydroxylamins und seiner Salze ist zur früheren Abhandlung Folgendes nachzutragen. Es ist noch unbestimmt, ob Hydro-

xylamin oder Hydroxylammoniumhydrat darstellbar sind; Hydroxyl-  
amin. Lösungen des Hydroxylamins sind dagegen leicht zu erhalten. Alle Salze zersetzen sich in höherer Temperatur unter stürmischer Gasentwicklung; alle Salze sind krystallwasserfrei. Das *salzs.* *Hydroxylamin*  $\text{NH}_2\Theta \cdot \text{HCl}$  krystallisiert aus heiß gesättigter alkoholischer Lösung in langen Spießsen oder Prismen, aus wässriger Lösung dagegen in tafelförmigen Krystallen; kleine aber gut ausgebildete Krystalle bilden sich beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in absolutem Alkohol. Nach v. Lang's Messungen ist das Krystallsystem *monoklinisch*;  $a:b:c = 1,0058:1:0,6626$ , der Achsenwinkel  $ac = 102^\circ 44'$ .

Das Salz ist in Wasser sehr leicht unter starker Temperaturerniedrigung löslich, und bildet, wie auch andere Hydroxylaminsalze, sehr leicht übersättigte Lösungen. Ganz trocken wird es von absolutem Alkohol ziemlich schwer gelöst, durch Aether aus dieser Lösung ausgefällt. Es schmilzt bei circa  $151^\circ$  und zersetzt sich dann plötzlich. — Das *schwefels.* *Hydroxylamin*  $(\text{NH}_2\Theta)_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$  krystallisiert nach der Bestimmung von v. Lang in monoklinischen Formen, für welche  $a:b:c = 1,0883:1:0,7321$  und der Achsenwinkel  $ac = 108^\circ 14'$  ist.

Es schmilzt und zersetzt sich bei etwa  $170^\circ$ . Aus dem Sulfat werden die meisten anderen Salze durch doppelte Umsetzung dargestellt. Das *salpeters.* *Hydroxylamin*  $\text{NH}_2\Theta \cdot \text{NO}_3\text{H}$  ist eine Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, erstarrt bei  $-10^\circ$  zu einer weißen Krystallmasse, die schon bei der Temperatur eines geheizten Zimmers wieder flüssig wird. Es ist leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, zersetzt sich schon auf dem Wasserbad allmählig, bei höherer Temperatur unter plötzlicher, sehr stürmischer Entwicklung rother Dämpfe. Das *phosphors.* *Hydroxylamin*  $(\text{NH}_2\Theta)_2 \cdot \text{PO}_4\text{H}_2$  ist in kaltem Wasser schwer löslich, wird daher auch durch Vermischen der Lösungen von neutralem Natriumphosphat und *salzs.* oder *schwefels.* Hydroxylamin erhalten. Es bildet oft federähnliche Kry-

Hydroxyl-  
amin.

stallaggregate, oder kleine und trübe Krystalle. Beim Abdampfen der Lösungen, selbst beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur, scheint sich ein Theil des Hydroxylamins zu verflüchtigen und man erhält einen syrupartigen Rückstand. Das *essigs. Hydroxylamin*  $\text{NH}_3\Theta \cdot \text{C}_2\text{H}_4\Theta_2$  ist ein Syrup, der durch Zumischung von wenig absolutem Alkohol und Durchrühren zu einem Krystallbrei erstarrt. Es kann leicht in gut ausgebildeten Prismen aus seiner Lösung in heissem absolutem Alkohol erhalten werden, wenn man durch einen ungelösten oder die in Lösung gelegten Krystall die Krystallbildung einleitet. Das *oxals. Hydroxylamin*  $(\text{NH}_3\Theta)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\Theta_4$  ist in Alkohol unlöslich, in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung in meist trüben flachen Prismen; klare Krystalle erhält man bei langsamem Verdunsten kalter Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur. Die Krystalle gehören dem *triklinischen* System an.

Das *weins. Hydroxylamin*  $(\text{NH}_3\Theta)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\Theta_6$  bildete eine faserige Krystallmasse, die sich schwierig in Weingeist löste, indem sie vorher unter demselben schmolz. Beim Erkalten schied sich ein Theil in Oeltropfen ab, die allmählig erstarrten; ein anderer Theil krystallisirte in dünnen perlmutterglänzenden Blättchen. Das *pikrins. Hydroxylamin*  $\text{NH}_3\Theta \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{N}\Theta_2)_3\Theta$  ist in Wasser und Alkohol mit tief gelbrother Farbe leicht löslich und scheidet sich in goldgelben kugeligen Aggregaten von faseriger Structur ab. Es ist auch in Aether und Benzol etwas löslich und krystallisirt daraus in Nadeln. — Die aus *Blausäure* und Hydroxylamin erhaltene Base (Hydrocyanhydroxylamin?) verbindet sich mit Säuren zu gut krystallisirenden Salzen. *Cyans. Kali* setzt sich mit Hydroxylaminsalzen unter lebhafter Erwärmung um; unter den Umsetzungsproducten hat Dresler *Hydroxylharnstoff*  $\text{N}_2\text{H}_4\text{GO}_2$  gefunden, der indessen schwierig zu erhalten ist. — Die Lösung des Hydroxylamins ist geruchlos, reagirt alkalisch; alkoholische Lösungen reizen die Haut schmerzhaft und röthen sie. Bei

der Destillation der wässerigen Lösung geht ein Theil der Base unzersetzt mit den Wasserdämpfen über, ein anderer wird unter Bildung von Ammoniak zersetzt. Die Lösung des Hydroxylamins fällt nicht die Lösungen der Baryum-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumsalze; sie erzeugt in den Lösungen von Zinksulfat, Nickelsulfat, Bleiacetat, Eisenchlorid, Alaun und Chromalaun Niederschläge, die im Ueberschuß des Hydroxylamins unlöslich sind; der in Kobaltlösungen entstehende schmutzig-pfirichfarbene Niederschlag löst sich dagegen im Ueberschuß wenigstens theilweise wieder auf. Diesen Salzen gegenüber verhält sich also das Hydroxylamin einfach als stärkere Base. — Setzt man Hydroxylaminlösung zu einer wässerigen Lösung von Kupfervitriol, so entsteht ein grasgrüner Niederschlag, der bei weiterem Zusatz leicht schmutzig-kupferfarben wird. Ein Ueberschuß von Hydroxylaminlösung löst den Niederschlag zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit. Diese scheidet bei Luftzutritt an der Oberfläche einen braungrünen Niederschlag aus, der sich beim Umschütteln oder ganz gelindem Erwärmen löst, so lange überschüssiges Hydroxylamin vorhanden ist. Beim Erhitzen tritt Gasentwicklung ein. Setzt man zur farblosen Lösung einen Tropfen Kalilauge oder Barytwasser, so fällt ein orange-gelber Niederschlag. Ammoniakalische Kupferlösung wird durch Hydroxylamin entfärbt; der gelbe Niederschlag wird jedoch hierin schwieriger erhalten. — Quecksilberchlorid wird durch Hydroxylaminlösung erst zu Quecksilberchlorür, hierauf zu metallischem Quecksilber reducirt. Silberlösung giebt damit einen schwarzen Niederschlag, der unter heftiger Gasentwicklung zu Silber wird. — Neutrales chroms. Kali wird in der Kälte nicht verändert; beim Erwärmen färbt die Lösung sich dunkel; Zusatz von wenig Schwefelsäure bewirkt lebhafte Gasentwicklung. Wird die Lösung eines Hydroxylaminsalzes mit concentrirter Kali- oder Natronlauge übersättigt, so zersetzt sie sich nach den Gleichungen :

Hydroxyl-  
amin.

Hydroxyl-  
amin.

Ein sehr scharfes Reagens zur Nachweisung des Hydroxylamins ist Kali- oder Natronlauge, die mit etwas Kupferlösung versetzt ist; jede Spur eines Hydroxylaminsalzes erzeugt sofort den gelben Kupferoxydulniederschlag.

Die weitere Trennung der oben erwähnten Oxalate der kohlenstoffhaltigen Basen geschah durch Umkrystallisieren aus Wasser und mechanisches Anlesen der verschiedenen Krystalle. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirten zuerst sternförmig vereinigte Prismen, gemischt mit größeren rhombischen wasserhaltigen Tafeln; die letzten Mutterlaugen geben ein in dünnen Blättchen anschließendes, in Wasser sehr leicht lösliches Salz, welches wie die rhombischen Tafeln nicht untersucht werden konnte.

Die sternförmig vereinigten Prismen haben die Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , sind also das saure Oxalat der Base  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}\text{O}$ . In absolutem Alkohol löst sich das Salz beim Kochen schwierig und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln. In Wasser löst sich das Salz leicht und krystallisirt in glänzenden linealförmigen Prismen, die stets sternförmig vereinigt sind. Bei 100 bis 110° erfährt dasselbe, wie die folgenden Salze, keinen Gewichtsverlust; in höherer Temperatur schmilzt es und zersetzt sich ohne Schwärzung unter Entwicklung ammoniakalisch riechender Dämpfe. — Das neutrale *Oxalat*  $(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}\text{O})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , aus dem vorigen durch Ausfällen der Hälfte der Säure mit Kalkmilch zu erhalten, krystallisirt aus Wasser in größeren, anscheinend schief rhombischen Prismen. — Das *Sulfat*  $(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}\text{O})_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$ , durch Zerlegung des vorigen mit Zinksulfat erhalten, wird aus der alkoholischen Lösung mittelst Aether in sehr zarten dünnen Krystallblättchen gefällt. Es ist in kaltem absolutem Alkohol schwierig, beim Erwärmen leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten wieder in dünnen Blättchen. — Ein *Phosphat*  $(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}\text{O})_2 \cdot \text{PO}_4\text{H}_3$

wurde durch Zerlegung des Oxalats mit Kalkmilch und Zusatz von Phosphorsäure erhalten. Die abgedampfte Lösung erstarrte über Schwefelsäure zu einer Krystallmasse, in der Prismen zu erkennen waren. In fast absolutem Alkohol löste sich das Salz beim Kochen nur sehr schwierig und krystallisierte beim Erkalten in sehr voluminösen Nadeln. — Durch Zerlegung des Sulfats mit Chlorbaryum wurde das Chlorhydrat als Syrup erhalten, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Er löste sich in absolutem Alkohol und wurde durch Aether hieraus wieder syrupartig gefällt. Setzt man zu einer alkoholischen Lösung eine alkoholisch-ätherische Platinlösung, so entstehen nur in concentrirter Lösung allmählig Krystalle des *Chloroplatinats*  $(C_4H_{11}N\Theta \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ ; verdünntere Lösungen liefern beim Verdunsten kreuzweise verwachsene orangefarbene Blättchen, die sich leicht in warmem absolutem Alkohol lösen, eben so in Wasser, aus welchem sie beim freiwilligen Verdunsten in stumpf zugeschärften Prismen krystallisiren. — Versetzt man die Lösung eines Salzes der Base  $C_4H_{11}N\Theta$  mit Kalilauge, so scheidet sich die freigewordene Base nicht aus der Lösung ab; schüttelt man die übersättigte Lösung mit Aether, so nimmt dieser die Base auf und hinterläßt sie beim Verdunsten über Schwefelsäure als zähflüssigen, stark alkalisch reagirenden, mild schmeckenden Syrup, der sich leicht in Wasser und Alkohol löst. Mit Wasserdämpfen ist die Base flüchtig, aber nur schwierig. Die wässrige Lösung der Base fällt aus den Lösungen von Eisenchlorid, Bleiacetat, Chromalaun und Kobaltnitrat im Ueberschuß unlösliche Niederschläge. In der Lösung von Kupfervitriol entsteht ein blauweißes, im Ueberschuß mit blauvioletter Farbe löslicher Niederschlag; die blaue Lösung ändert sich nicht beim Erhitzen, auch nicht wenn etwas Kalilauge zugesetzt wird. In Quecksilberchlorid entsteht zunächst ein Niederschlag, der sich in einem Ueberschuß der Base wieder auflöst; kocht man die klare Lösung, so fällt ein sehr dicker flockiger

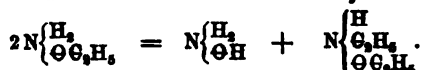
Hydroxyl-  
amin.

Hydroxyl-  
amin.

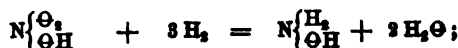
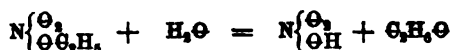
Niederschlag; kocht man die Lösung mit Kalilauge, so findet Reduction des Quecksilbers statt. Ganz dasselbe findet in einer Lösung von salpeters. Silber statt. Die hier beschriebene Base  $C_4H_{11}N\Theta$  ist wahrscheinlich Aethoxyläthylamin, das neben Hydroxylamin unter vorheriger Bildung von Aethoxylamin entsteht :

Salpeters. Aether

Aethoxylamin

Aethoxyl-  
aminHydroxyl-  
aminAethoxyl-  
äthylamin

Ein Theil des Hydroxylamins scheint sich jedoch auch direct zu bilden :



wie auch schliesslich noch nachgewiesen wurde, dass aus Salpetersäure mit Zinn und Salzsäure Hydroxylamin sich bilden kann.

Methylamin.

E. Linnemann (1) wendet zur Ueberführung der Cyanwasserstoffsäure in Methylamin nach dem Verfahren von Mendius (2) folgenden Apparat an. Eine grosse Flasche, welche seitwärts am Boden und oben einen Tubulus hat, wird fast ganz mit granulirtem Zink gefüllt und der untere Tubulus mit einem Heber verbunden, welcher bis auf den Boden einer anderen etwas höher stehenden Flasche reicht. Letztere enthält auf 5000 Grm. Wasser 1000 Grm. Schwefelsäure und 100 Grm. wasserfreier Blausäure. Der Zufluss dieses Gemenges zu dem Zink wird durch einen Hahn so geregelt, dass sich die erste Flasche

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 38. — (2) Jahresber. f. 1862, 324.

nur allmählig mit Flüssigkeit anfüllt und die Temperatur <sup>Methylamin.</sup> 30° nicht übersteigt. Im Uebrigen verfuhr Linnemann wie Mendius und erhielt 19 pC. der Blausäure an salzs. Methylamin.

Durch Zersetzen desselben mit salpetrigs. Silber in der früher beschriebenen (1) Weise erhielt Er *Methylalkohol* als eine bei 66 bis 66°,5 (bei 0,734 M. Druck) siedende Flüssigkeit von schwach alkoholartigem Geruch; ihr spec. Gew. betrug 0,8574 bei 21°.

A. Siersch (2) hat, um Verbindungen aus der Methyl- <sup>Aethylamin.</sup>reihe in die Aethylreihe überzuführen, den Methylalkohol successiv in Methyloxyamid, Aethylamin und dieses in Alkohol übergeführt. Das *Methylcyanid* (Acetonitril) wurde durch Erhitzen einer Mischung von methylätherschwefels. Kali und Cyankalium dargestellt und nach der Reinigung mit Salpetersäure, sowie mit Chlorcalcium, als eine bei 77 bis 78° siedende Flüssigkeit erhalten. (Vgl. S. 630.)

Seine Umwandlung in Aethylamin durch Behandlung mit Salzsäure und Zink geht nur langsam vor sich und am Besten wendet man hierbei den von Linnemann (S. 680) beschriebenen Apparat an. Siersch erhielt 17 pC. des Nitrils als Aethylamin wieder.

Das salzs. Aethylamin wurde durch Behandlung mit salpetrigs. Silber (3) in Alkohol übergeführt. Der so gewonnene Alkohol kochte nach dem Entwässern zwischen 70°,5 und 76°, und es zeigte sich, daß er ein Gemenge von *Methyl-* und *Aethylalkohol* war. Er gab nach der Ueberführung in Jodide ein Gemenge von *Methyljodid* und *Aethyljodid*, welche sich durch fractionirte Destillation trennen ließen. Mit Chromsäure oxydirt lieferte er *Ameisensäure* und *Essigsäure*. Da das salzs. Aethylamin getrocknet worden war und also keinen Methylalkohol enthalten konnte,

(1) Jahresber. f. 1867, 535. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 42. —

(3) Vgl. Jahresber. f. 1867, 535.



so vermuthet Siersch, daß dasselbe bei der Umsetzung mit salpeters. Silber Methylalkohol regenerirt habe und verspricht Wiederholung der Versuche in größerem Maßstabe, um diese Verhältnisse aufzuhellen.

Isopropyl-  
amin.

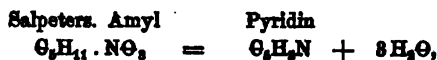
A. Siersch erhielt ein Gemenge von Isopropylamin und Diisopropylamin bei der Destillation des rohen isopropylcyanidhaltigen Isobuttersäurenitrils (1), aus Jodisopropyl und Cyankalium, mit Salzsäure. Die aus dem salmiakfreien Salz abgeschiedenen Basen wurden durch fractionirte Destillation in das bei 31°,5 siedende *Isopropylamin* und in das bei 83°,5 siedende *Diisopropylamin* zerlegt. *Isopropylamin*  $C_3H_7N$  ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ammoniakalischem, etwas an Häringlake erinnerndem Geruch, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar; siedet bei 31°,5 (743 MM. Druck) und hat bei 18° ein spec. Gew. von 0,690. Das *salzs.* *Isopropylamin* ist ein sehr zerfließliches, in kleinen Nadeln krystallisirendes Salz. Das *Platindoppelsalz* bildet schöne goldglänzende Schüttchen, in Wasser und Alkohol schwer löslich.

Diisopropyl-  
amin.

Das *Diisopropylamin*  $C_6H_{15}N$  ist eine farblose wasserhelle Flüssigkeit von 83°,5 bis 84° Siedepunkt (743 MM. Druck), von 0,722 spec. Gew. bei 22°, in Wasser schwer löslich, leicht brennbar und hat einen laugenhaften Geschmack und ammoniakalischen Geruch. Das *salzs.* *Diisopropylamin* krystallisirt in zerfließlichen kleinen Nadeln, die Platinverbindung in schönen rothgelben Tafeln, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aetheralkohol schwer löslich sind.

Pyridin.

E. Th. Chapman und M. H. Smith (2) glauben das *Pyridin* künstlich, nach der Gleichung :



dargestellt zu haben.

(1) Siehe S. 487. — (2) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 329.

Zu seiner Darstellung bringt man am Zweckmäßigsten Pyridin. in einen Kolben mit sehr langem Hals 2 bis 3 Grm. wasserfreie Phosphorsäure mit  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Grm. salpeters. Amyl. Das Gemisch wird sorgfältig zu einer dünnen Schicht in dem gut gekühlten Kolben ausgebreitet. Ein in Eiswasser getauchtes Tuch wird um den Hals des Kolbens gewickelt und der Bauch desselben während einiger Minuten in das Wasserbad getaucht, bis Einwirkung bemerkbar wird. Der Kolben wird dann in der Luft hin und her bewegt und zum Schluss wieder einige Minuten ins Wasserbad getaucht. Dieses Verfahren wird mit neuen Mengen in reinen Kolben wiederholt. Der Inhalt wird in Wasser gelöst und mit überschüssigem Kali destillirt. Das alkalische Destillat, das stark nach Pyridin riecht, wird mit Schwefelsäure angesäuert und zum Austreiben von Spuren neutraler ölig Substanzen gekocht. Es wird im Wasserbad beträchtlich eingedampft und zuletzt werden Stücke Kali zugesetzt. Die ölige Schicht an der Oberfläche ist dann Pyridin, welches an seinem Geruch und durch die Chlorbestimmung im salzs. Salz desselben erkannt wurde. Man erhält nur wenig Pyridin; hauptsächlich bilden sich dunkel gefärbte neutrale oder schwach alkalische Substanzen in grosser Menge.

A. W. Hofmann (1) fand bei Wiederholung seiner früheren Versuche (2) über die Bildung des *Guanidins* Guanidin. aus Chlorpikrin, dass man es mit Leichtigkeit erhält, wenn man Chlorpikrin mit einer starken alkoholischen Ammoniaklösung in einem Autoclaven mehrere Stunden lang auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Das erhaltene Salzgemenge wird mit absolutem Alkohol erschöpft, wobei Salmiak zurückbleibt, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand noch zweimal in

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 145; Berl. Acad. Ber. 1868, 461; Chem. Centr. 1868, 491; J. pr. Chem. CIV, 241; Bull. soc. chim. [2] XI, 152. — (2) Jahresber. f. 1866, 419.

Guanidin.

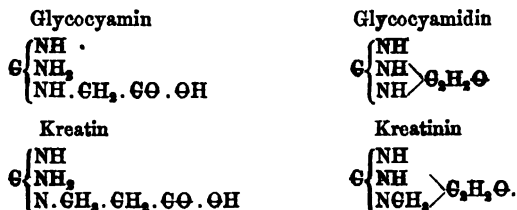
gleicher Weise mit Alkohol behandelt. — Das Guanidin ist durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit welcher es schön krystallisirbare Verbindungen bildet. Das in Wasser schwer lösliche *salpeters. Guanidin*  $\text{GH}_5\text{N}_3 \cdot \text{N}\Theta_3\text{H}$  fällt als Krystallpulver, wenn concentrirte Lösungen vom salzs. Salz und Salpeter vermischt werden. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser werden großblättrige Krystalle erhalten, die ohne Zersetzung schmelzen. Versetzt man eine Lösung derselben mit Silbernitrat, so entsteht eine in Nadeln krystallisirende Verbindung von Guanidin mit *salpeters. Silber*,  $\text{GH}_5\text{N}_3 \cdot \text{N}\Theta_3\text{Ag}$ . Das *Gold-doppelsalz*  $\text{GH}_5\text{N}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ , welches in prachtvollen tiefgelben, oft mehr als centimeterlangen Nadeln anschießt, wenn man mäßig concentrirte Lösungen von salzs. Guanidin mit Goldchlorid vermischt, ist anwendbar, um selbst kleine Mengen Guanidin in Flüssigkeiten nachzuweisen. Indess geben auch andere der Guanidingruppe angehörige oder nahe stehende Basen schön krystallisirte Golddoppelsalze. Das Kreatin z. B. bildet eine ebenfalls in Nadeln krystallisirende Goldverbindung, die indessen viel löslicher ist. — Trockenes salzs. Guanidin löst sich mit Leichtigkeit bei geringem Erwärmen in *Anilin* auf; erhitzt man zum Sieden so entweichen Ströme von Ammoniak. Läßt man zuletzt erkalten, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer weißen Krystallmasse, der Wasser salzs. Anilin entzieht. Wird der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst, so scheiden sich beim Erkalten prachtvolle Krystallnadeln eines indifferenten, weder in Säuren, noch Alkalien löslichen Körpers  $\text{GH}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_3$ , der dem *Mélanilin* (1) isomer ist. — Bei der Einwirkung von *Toluidin* auf salzs. Guanidin wurde ebenfalls ein vollkommen indifferenter weißer krystallinischer Körper erhalten, der wahrscheinlich dem Metoluidin (2) isomer ist. — Eine Angesichts dieser Isomerieen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 419. — (2) Jahresber. f. 1860, 442.

angestellte vergleichende Untersuchung der bei verschiedenen Reactionen gewonnenen Diphenylharnstoffe erwies, daß sie alle vollkommen identisch sind. Guanidin.]

E. Erlenmeyer (1) theilt vorläufig mit, daß Er durch Einleiten von Chlorcyan in weingeistiges Ammoniak und darauf folgendes Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° eine „erhebliche Menge“ von *Guanidin* erhalten habe.

E. Erlenmeyer (2) entwickelt die nach Seiner Ansicht wahrscheinlichsten Constitutionsformeln des Kreatins, Kreatinins, Glycocyamins und Glycocyamidins. Sie stimmen im Wesentlichen mit den auch sonst (3) gegebenen Strukturformeln überein und lassen sich am Einfachsten in folgender Weise darstellen : Kreatin.



Die von A. Strecker (4) ausgesprochene Vermuthung, daß das *Kreatin* durch Vereinigung von Methylglycocoll und Cyanamid erhalten werden könne, ähnlich wie Er das Glycocyamin durch Verbindung von Glycocoll und Cyanamid darstellte, hat jetzt J. Volhard (5) als richtig bewiesen. Methylglycocoll (*Sarkosin*) wurde in weingeistiger Lösung mit Cyanamid einige Stunden der

(1) In der sub. (2) angeführten Abhandlung. — (2) Ann. Chem. Pharm. CKLVI, 266; Chem. Centr. 1868, 490 und nochmals 639; Bull. soc. chim. [2] X, 411; zum Theil auch J. pr. Chem. CVI, 68. — (3) Vgl. Strecker's Lehrb. der organ. Chem., fünfte Aufl., S. 586 u. 588. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1861, 526. — (5) Aus den Sitzungsber. der Münchener Acad. 1868, Bd. II, 472 in Chem. Centr. 1869, 864; Zeitschr. Chem. 1869, 318; Bull. soc. chim. [2] XII, 264.

**Kreatin.** Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt, worauf beim Erkalten schwach gelbliche Krystallnadeln sich abschieden, die aus kochendem Wasser (unter Zusatz von Thierkohle) umkrystallisirt, farblose und glänzende Krystalle gaben, die in Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen mit dem natürlichen Kreatin übereinstimmten. Sarkosin und Cyanamid geben auch Kreatin, wenn beide in wässeriger Lösung eingedampft oder stehen gelassen werden, wobei sich jedoch ein unkrystallinischer Körper beimeengt. Stets ist aber die Ausbeute (1) an Kreatin gering (aus 20 Grm. Sarkosin und 10 Grm. Cyanamid erhielt Volhard nur 4 Grm. Kreatin).

**Harnstoff.** Nach J. Williams (2) ist das *cyans. Blei* viel geeigneter zur Darstellung von Harnstoff, als das Kalisalz. — Zur Darstellung von *cyans. Blei* wendet Er zunächst das schon von Clemm (3) beschriebene Verfahren durch Erhitzen von rohem Cyankalium mit Mennige an. Das erkaltete und fein gepulverte Product wird mit kaltem Wasser ausgezogen und zu der filtrirten Lösung salpeters. Baryt gesetzt, wodurch kohlen. Baryt gefällt wird. Die Mutterlange liefert auf Zusatz von salpeters. Blei reines *cyans. Blei*, welches gewaschen und getrocknet aufbewahrt werden kann. Es ist sehr beständig. — Zur Darstellung von Harnstoff braucht man nur äquivalente Mengen des Bleisalzes und schwefels. Ammoniaks mit hinreichend Wasser bei mäßiger Wärme zu digeriren, darauf zu filtriren und einzudampfen. — Die zusammengesetzten Harnstoffe werden erhalten, wenn man das schwefels. Ammoniak durch die schwefels. Salze anderer Basen ersetzt.

(1) Wenn man eine gesättigte wässerige Sarkosinlösung mit der nöthigen Menge Cyanamid und wenigen Tropfen Ammoniak versetzt und kalt stehen läßt, erhält man eine reichliche Ausbeute an Kreatin. *A. S.* — (2) *Chem. Soc. J.* [2] VI, 68; *Chem. Centr.* 1868, 576; *Zeitschr. Chem.* 1868, 352; *J. pr. Chem.* CIV, 255; *Bull. soc. chim.* [2] IX, 322. — (3) *Jahresber. f.* 1847 u. 1848, 476.

A. Basarow (1) erhielt Harnstoff durch Erhitzen von trockenem carhamins. Ammoniak, das durch Einleiten von Kohlensäure und Ammoniak in wasserfreien Alkohol leicht darzustellen ist, in hermetisch verschlossenen Röhren auf 180 bis 140°. Ebenso lieferte das gewöhnliche Sesquicarbonat beim Erhitzen auf 130 bis 140° ziemlich reichliche Mengen reinen Harnstoffs. Harnstoff.

A. Gauthier, E. Scheitz und J. E. Marsh (2) untersuchten das Verhalten von Harnstoff und Oxamid gegen verschiedene Reagentien. Ersterer theilt hierbei seine Ansichten über die Constitution des Oxamids und Harnstoffs mit, hinsichtlich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

Bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Harnstoff entsteht kein Oxamid, sondern der isomere *Formylharnstoff*. Formylharnstoff.  
— Gleiche Mol. bei 100° getrockneten Harnstoffs und trockener Ameisensäure wurden, da bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung zu bemerken war, im Wasserbad (bei umgekehrtem Kühler) allmählig auf 100° erhitzt, wobei der Harnstoff in Lösung ging; zuletzt wurde über freiem Feuer bis zur beginnenden Gasentwicklung zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einem Brei kleiner weißer Krystalle  $C_2H_4N_2O_2$ , die in Folge ihrer Schwerlöslichkeit in absolutem Alkohol leicht zu reinigen waren. Die Verbindung löst sich leicht in Wasser, sehr schwer in kaltem, leichter in heißem absolutem Weingeist. Aus letzterer Lösung krystallisirt sie nach dem Verdampfen unverändert, aus ersterer erhält man sie nicht wieder, indem sie mit dem Wasser in Ameisensäure und Harnstoff zerfällt. Beim Kochen mit Natron-

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 204; Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 142; Chem. Soc. J. [2] VI, 194; Bull. soc. chim. [2] X, 250; Chem. Centr. 1869, 288; J. pr. Chem. CIV, 318. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. IV, 1; Zeitschr. Chem. 1868, 299; Chem. Centr. 1868, 785; Bull. soc. chim. [2] X, 457.

Formylharn-  
stoff.

lange entwickelt sie Ammoniak unter Bildung von Ameisensäure, in der Kälte nicht. Der Formylharnstoff schmilzt bei 159° unverändert zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder weiß erstarrt. Höher erhitzt zersetzt er sich. Zuerst erscheint Ammoniak, dann Cyanwasserstoff, als Rückstand bleibt Cyanursäure und poröse Kohle. Bei 190° trat außerdem noch ein ölförmiges Product in sehr geringer Menge auf, das sich in Wasser löste und nach dem Kochen mit kohlens. Natron und Ansäuern mit Schwefelsäure ein saures, Silberlösung reducirendes Destillat gab, also wohl Formamid war. Bei 200° wird der noch zähflüssig erscheinende Rückstand unter Aufschäumen schwarz und zu poröser Kohle. — Aus dampfförmiger *Oxansäure* und Formamid liefs sich Formylharnstoff nicht erhalten; es bildete sich Cyamelid und Blausäure.

Oxamid.

Reine Ameisensäure ist bei 100° selbst in Röhren ohne Einwirkung auf *Oxamid*, bei 125° findet Zersetzung statt unter Bildung von Kohlenoxyd, und es verwandelt sich bei allmälliger Steigerung der Temperatur auf 250° (bei öfterem Oeffnen des Rohrs) alles Oxamid in oxals. Ammoniak. Die Ameisensäure zerfällt also in Kohlenoxyd und Wasser, welch' letzteres das Oxamid in oxals. Ammoniak verwandelt. — *Oxamid* und *Essigsäureanhydrid* waren bei 140 bis 160° (in geschlossenen Röhren) ohne Einwirkung aufeinander. — Eben so fand beim Erhitzen von Benzoessäureanhydrid mit Oxamid in offenem Rohr auf 170° keine Reaction statt. Erhitzt man dagegen auf 200° und behandelt die Masse mit Alkohol, so lässt sich in dem Rückstand, welchen die alkoholische Lösung liefert, durch überschüssige Natronlauge nicht in der Kälte, wohl aber beim Kochen Ammoniak frei machen; ein Zeichen, dass Benzamid entstanden ist. Oxalsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Das bei dieser Temperatur sich bildende Sublimat enthält neben Benzoessäure gleichfalls Benzamid. — Eine früher schon von Toussaint durch Kochen mit überschüssigem

Oxamid und Kupferoxydhydrat erhaltene Verbindung von Oxamid mit Kupferoxyd,  $4 \text{ C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2, 5 \text{ CuO}$ , erhält man auch, wenn man zu einer heißen Oxamidlösung neutrales essigs. Kupferoxyd gießt, oder beim Erwärmen des Gemenges der kalten Lösungen, jedesmal unter Freiwerden von Essigsäure. Das *Oxamid-Kupferoxyd* stellt ein leichtes lockeres, sehr hygroskopisches Pulver dar. Es kann ohne Verlust über  $140^\circ$  erhitzt werden; bei  $194^\circ$  beginnt Zersetzung. Es wird durch stärkere Mineralsäuren zerlegt. Wirken dieselben in der Kälte, so löst sich das Kupferoxyd allein und das Oxamid bleibt zurück. Eben so wirkt concentrirte Essigsäure und concentrirtes Ammoniak; verdünnt sind beide ohne Einwirkung. Oxamid ist ohne Einwirkung auf Silberoxyd, essigs. Silberoxyd, neutrales essigs. Blei, sowie die neutralen essigs. Salze des Eisenoxyduls, Eisenoxys, Manganoxyduls, Nickeloxyduls, Zinnoxyduls und Quecksilberoxys. Die Lösung des essigs. Quecksilberoxyduls wird beim Kochen reducirt. Mit basisch-essigs. Blei entsteht ein Niederschlag, der jedoch nur Oxalsäure, kein Oxamid in Verbindung enthält, wohl basisch-oxals. Bleioxyd. — Durch (8tägige) Einwirkung von Zink und Essigsäure (welch' letztere allein ohne Einwirkung ist), wobei der Kolben auf etwa  $60^\circ$  erwärmt und so lange stehen gelassen wurde, als beim Erkalten sich noch Oxamid abschied, erhielten Sie nach Entfernung des Zinks durch Schwefelwasserstoff beim Eindampfen eine strahlig-krystallinische Masse, in Alkohol löslich, die schon in der Kälte mit Natronlauge Ammoniak entwickelte. Sie besaß saure Reaction und stimmte mit dem sauren Ammoniaksalz der Glycolsäure [Heintz (1)] überein, lieferte auch beim Kochen mit Kalkhydrat glycols. Kalk.

Wird Harnstoff (1 Mgt.) mit Essigsäureanhydrid (2 Mgt.) einige Zeit bis zum Sieden des Anhydrids erhitzt

Acetylharnstoff.

(1) Jahresber. f. 1861, 446.



Acetylharnstoff.

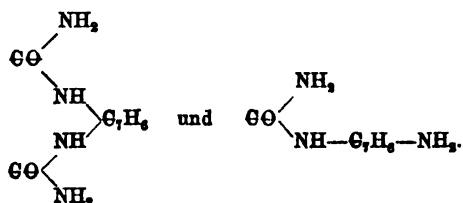
und erkalten gelassen, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser *Acetylharnstoff* (1) aus. Nur wenn die Erhitzung längere Zeit fortgesetzt worden ist, enthalten die Krystalle etwas Cyanursäure beigemengt. Die Reaction geht sehr leicht von statten. — Erhitzt man Harnstoff mit Benzoësäureanhydrid (gleiche Mgte) längere Zeit auf 120°, so erhält man eine terpentinartige Masse, die keinen Benzoylharnstoff enthält. Bei längerem Erhitzen auf 140 bis 150° beginnt die Abscheidung kleiner säulenförmiger Krystalle und beim Erkalten krystallisirt die ganze Masse wieder leicht. Wird sie mit kaltem absolutem Alkohol behandelt, so bleibt ein Rückstand von Cyanursäure und *Benzoylharnstoff*, während neben Anhydrid *Benzamid* in Lösung geht. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus ammoniakalischem Wasser entfernt man die Cyanursäure und erhält den Benzoylharnstoff in farblosen nadelförmigen Krystallen. Die Ausbeute ist immer nur gering. — Essigs. Kupferoxyd und Quecksilberoxyd werden durch Harnstofflösung nicht gefällt. — Bei der Behandlung von Harnstoff mit Zink (oder Eisen) und Essigsäure fand keine bemerkliche Reduction statt.

Toluylenharnstoff.

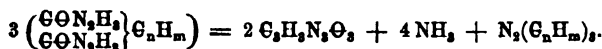
E. G. Straufs (2) hat zwei *Toluylenharnstoffe* erhalten; der normale  $C_6H_4N_4O_2$  bildet sich als Hauptproduct, wenn 1 Mol. gelöstes schwefels. Toluylendiamin allmählig in eine mit Eis abgekühlte Lösung von 2 Mol. cyans. Kali gebracht wird. Unter schwacher Kohlensäureentwicklung scheidet sich nach kurzer Zeit ein weißes Pulver ab. Verdampft man zur Trockne und zieht den Rückstand mit Weingeist aus, so bleibt der Toluylenharnstoff nebst schwefels. Kali zurück und läßt sich durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhalten. Er bildet glimmerartig

(1) Jahresber. f. 1854, 679. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 157; Chem. Centr. 1869, 542; Zeitschr. Chem. 1869, 256; Bull. soc. chim. [2] XII, 62.

glänzende Krystallschuppen, die bei 220° schmelzen. In Weingeist ist er fast unlöslich und selbst in kochendem Wasser schwer löslich, noch weniger in der Kälte. In Salzsäure und in Salpetersäure ist er löslich. Leitet man trockenes Salzsäuregas über den Harnstoff, so bindet das Molecul desselben 2 Aeq. Salzsäure. Die weingeistige Lösung enthielt einen krystallinischen Körper, der mit dem früher von Märker dargestellten (aber nicht näher beschriebenen), dem einfach-cyans. Toluylendiamin isomeren Harnstoff  $C_8H_{11}N_3O$  identisch zu sein scheint. Die Constitutionsformeln beider Harnstoffe lassen sich in folgender Weise ausdrücken :

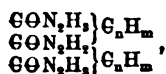
Toluylen-  
harnstoff.

H. Schiff (1) fährt in Seinen Mittheilungen (2) über *condensirte Harnstoffe* fort. — Durch Einwirkung von Aldehyden auf wässrige oder alkoholische Harnstofflösungen entstehen die *Diureide*  $\left. \begin{array}{c} \text{GO} \text{N}_2\text{H}_3 \\ \text{GO} \text{N}_2\text{H}_3 \end{array} \right\} \text{C}_n\text{H}_m$ . Sie sind wohlkrystallisirte Verbindungen, unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol. Sie beginnen bei ihrer Schmelztemperatur sich zu zersetzen und liefern hierbei gewöhnlich Ammoniak, Cyanursäure und das entsprechende Hydramid oder dessen Derivate :

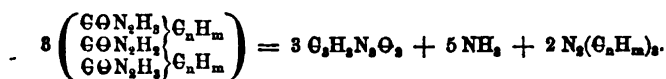
Condensirte  
Harnstoffe.

(1) Compt. rend. LXVII, 454; Zeitschr. Chem. 1868, 593; Chem. Centr. 1869, 622; Bull. soc. chim. [2] XI, 312. — (2) Jahresber. f. 1867, 498.

Condensirte Harnstoffe. Durch directe Einwirkung der Aldehyde auf gepulverten Harnstoff erhält man die *Triureide* :



deutlich krystallinische Verbindungen, den Diureiden ähnlich. Sie zersetzen sich in höherer Temperatur nach der Gleichung :



In einzelnen Fällen, z. B. bei Bildung des Dibenzotriureids, ist Anwendung höherer Temperatur (100 bis 120°) nöthig, in diesem Falle wendet man einen kleinen Ueberschuß von Harnstoff an. Stets muß das Product mit Wasser und mit Aether von etwas überschüssigem Harnstoff oder Aldehyd befreit werden. — Durch Einwirkung überschüssigen Aldehyds bei 120 bis 140° auf die Di- und Triureide erhält man die höheren Condensationen :



Diese Verbindungen sind in feuchtem Zustand gelatinös, beim Trocknen schrumpfen sie ein. Sie sind etwas löslich in Alkohol und Aether, verlieren jedoch diese Löslichkeit beim Trocknen. — Mit Hülfe des Oenanthols wurden sogar 12 Mol. Harnstoff an einander gebunden :



Bei Darstellung der höher condensirten Harnstoffe kann man andere Aldehyde anwenden, als die zur Darstellung des Di- oder Triureids dienen. So wurde z. B. ein Benzodiönanthotettureid und ein Benzotetronanthohexureid dargestellt. — Auch Substitutionsproducte der Aldehyde liefern condensirte Harnstoffe; Nitrobittermandelöl z. B. lieferte das entsprechende Di- und Triureid in krystallinischem Zustand. — Auch ungesättigte Aldehyde liefern condensirte

Harnstoffe, Acrolein z. B. Acryldiureid. Bei längerer Berührung mit siedendem Wasser oder verdünnten Säuren spalten sich die Polyureide wieder in Harnstoff und Aldehyde. Die hydroxylhaltigen Aldehyde liefern Polyureide mit alkoholischen Eigenschaften, so z. B. Salicylaldehyd.

W. Heintz (1) untersuchte die Einwirkung von Jodäthyl auf Glycocoll- und Diglycolamidsäureverbindungen. — Glycocoll wurde in einer reichlichen Menge Wasser gelöst und die nicht kochende, aber heisse Lösung mit der äquivalenten Menge feuchten Silberoxyds versetzt. Das Silberoxyd wird durch Glycocoll in der Wärme reducirt; es ist deshalb gut, die Flüssigkeit erst zu filtriren, wenn sie fast erkaltet ist. Dann scheiden sich bei weiterer Abkühlung kleine farblose körnige Krystalle von Glycocollsilber aus. Gleiche Aequivalente Glycocollsilber und Jodäthyl wurden mit absolutem Aether in zugeschmolzenen Glasröhren mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt. Es bildete sich hierbei nicht einfach Jodsilber und Glycocolläther, sondern es haftete am Glase eine grosse Masse fester, kaum krystallinischer, zum grössten Theil syrupartiger Substanz. Diese veränderte sich auch auf Zusatz von absolutem Alkohol und erneutes Erhitzen nicht; es bildeten sich nur deutlichere Krystalle. Die von der festen Substanz getrennte alkoholisch-ätherische Lösung hinterlässt beim Erhitzen im Paraffinbade (zuletzt bis 150°) eine kleine Menge einer braunen Flüssigkeit, welche im trockenen Luftstrom überdestillirt werden konnte, deren Untersuchung jedoch kein bestimmtes Resultat ergab. Die von der Aetherlösung abgeschiedene Masse gab — unter Hinterlassung von Glycocoll und Jodsilber — an kochenden absoluten Alkohol eine nicht unbedeutende Menge Substanz ab, die beim Abdestilliren des Alkohols als ein brauner Syrup zurückblieb. Dieser enthielt Jod, das mit Silberoxyd und Wasser ent-

Glycocoll.

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 214; Zeitschr. Chem. 1869, 152.

**Glycocoll.** fernt wurde. Nach Abscheidung des wenigen gelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff, wobei sich Geruch nach Aethylaminen entwickelt, wurde verdunstet und wieder ein gelblicher Syrup erhalten, aus dem sich Krystalle nicht abscheiden ließen. Kupferoxydhydrat wurde davon leicht zu einer außerordentlich tiefblauen Flüssigkeit gelöst, woraus beim Verdunsten Krystalle von *Diäthylglycocollkupfer* (1) sich abschieden. (Die krystallisirte Verbindung ist gemäß der Formel  $C_{13}H_{24}CuN_2O_4 + 4H_2O$  zusammengesetzt.)

Aus dem Product der Einwirkung von Jodäthyl auf Glycocoll (2) konnte Glycocolläther nicht erhalten werden. Eben so wenig gelang dies aus Glycocoll-Kupfer oder -Blei durch Erhitzen mit Aethyljodid.

**Diglycol-  
amidsäure.**

Ferner wurden äquivalente Mengen von *diglycolamids. Silber* und Aethyljodid mit wasserfreiem Aether im Wasserbad in zugeschmolzenen Röhren erhitzt.

Bei der Destillation der Aetherlösung, sowie des alkoholischen Auszugs des Rückstandes, ging im Luftstrom bei 200 bis 220° zuletzt *äthylidiglycolamids. Aether*  $C_{10}H_{19}NO_4$   $= N \left\{ \begin{matrix} (C_2H_5O \cdot OC_2H_5)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right.$  über. Diese Flüssigkeit lieferte nach dem Kochen mit Barytwasser ein schwer lösliches Barytsalz, welches in *Kupfersalz* übergeführt die Zusammensetzung und Eigenschaften des äthylidiglycolamids. Kupfers  $C_6H_9CuNO_4$  zeigte.

Beim Erhitzen von 38 Grm. diglycolamids. Silber mit 66 Grm. Jodäthyl und viel absolutem Weingeist im Wasserbad wurde ebenfalls, nach Behandlung mit Barytwasser, Aethyldiglycolamidsäure und Diglycolamidsäure erhalten.

**Glycolamid-  
säuren.**

W. Heintz (3) giebt zur Darstellung der *Glycol-*

(1) Jahresber. f. 1866, 378. — (2) Jahresber. f. 1863, 361. Heintz glaubt, daß Schilling ein Gemisch von jodwasserstoffs. Glycocoll und jodwasserstoffs. Diäthylglycocolläther unter den Händen gehabt habe. —

(3) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 49; Zeitschr. Chem. 1868, 281; Chem. Centr. 1868, 698; Bull. soc. chim. [2] X, 270; Ann. ch. phys. [4] XIV, 455.

*amidsäuren* aus Monochloressigsäure folgende Vorschrift: Glycolamid-  
säuren. Die Monochloressigsäure wird in drei Th. getheilt und jeder Theil in einen geräumigen Kolben gebracht. Die Säure wird in beiden (sic) Kolben in Wasser gelöst und die Lösung in einem Kolben stark, im anderen nur schwach mit Ammoniak übersättigt. Die Flüssigkeit in ersterem Kolben wird in einem Sandbade anhaltend gekocht und zwar so, daß die Dämpfe durch einen umgekehrten Kühler und dann durch die Flüssigkeit in dem zweiten Kolben streichen müssen. Nach mehrstündigem Kochen bringt man an die Stelle des ersten Kolbens den zweiten, an die Stelle des zweiten den dritten und läßt wieder mehrere Stunden kochen. Jetzt wird der Inhalt des dritten Kolbens eben so gekocht, während der erste zum Auffangen des überdestillirenden Ammoniaks dient, und in dieser Weise fortgefahren, bis der Inhalt jedes Kolbens 10 bis 12 Stunden gekocht hat. — Wenn alle Monochloressigsäure zersetzt ist, wird der Inhalt der Kolben gemischt, durch Auskrystallisiren der Salmiak möglichst entfernt und die syrupartige Flüssigkeit allmählig mit concentrirter Salzsäure versetzt, worauf sich nach einiger Zeit, namentlich beim Schütteln, *Triglycolamidsäure* abscheidet. Nicht nur die Waschwasser, sondern auch die Mutterlauge von der Umkrystallisation der Triglycolamidsäure müssen dem ersten Filtrat beigefügt werden, weil leicht Diglycolamidsäure mitniederfällt, besonders wenn kein Ueberschuß von Salzsäure angewendet wurde. Die gesammte Lösung wird hierauf zur Abscheidung der Diglycolamidsäure mit Ammoniak schwach übersättigt und verdunstet und nun so viel als möglich von dem neu gebildeten Salmiak durch Krystallisation getrennt. Endlich werden die Mutterlauge, aus denen der Salmiak möglichst abgeschieden ist, mit überschüssigem, frisch gefälltem kohlens. Zinkoxyd zur Trockne verdunstet. Sobald erneuter Zusatz von kohlens. Zinkoxyd und von kochendem Wasser keinen Ammoniakgeruch mehr hervorbringt, wird filtrirt, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann

**Glycolamidsäuren.** in sehr viel Wasser vertheilt und heifs durch Schwefelwasserstoff zersetzt. — Die von dem diglycolamids. Zink abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Verdunsten auf ein kleines Volum gebracht, wobei sich noch eine ziemliche Menge diglycolamids. Zink abscheidet. Die Chlorzink und Glycocoll enthaltende Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt, gekocht und das Zink heifs durch Schwefelammonium gefällt und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat wird mit feucht präparirter Bleiglätte (auf 1 Pfund Monochloressigsäure etwa  $1\frac{1}{2}$  Pfund Bleiglätte) im Wasserbade unter häufigem Umrühren zur staubigen Trockne verdunstet. Der Rückstand wird mit kochendem Wasser durchgerührt und nach dem Erkalten die Flüssigkeit von dem Niederschlage getrennt. Hierauf wird das in der Flüssigkeit enthaltene Glycocoll-Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat nach dem Verdunsten unter Zusatz von etwas Ammoniak und Alkohol zur Krystallisation gebracht. Die geringe Menge noch vorhandenen Salmiaks kann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht entfernt werden.

**Diglycolamidsäurediamid.**

W. Heintz (1) giebt als Resultat mehrerer Versuche, die in Seiner Abhandlung näher beschrieben sind, an, daß bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf *Monochloressigäther* stets sowohl Diglycolamidsäurediamid, als Triglycolamidsäuretriamid entsteht; wahrscheinlich ist auch stets Glycocollamid vorhanden, das jedoch schwierig neben jenen nachzuweisen ist und nur bei Anwendung von viel überschüssigem Ammoniak in größerer Menge auftritt. Die Zersetzung des hierbei zuerst sich bildenden Monochloracetamids wird am besten bei 60 bis 70° beendigt. — Das *salzs. Diglycolamidsäurediamid*,  $C_4H_{10}N_2O_2Cl$ , ist eine farblose, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche, gut

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 177; Zeitschr. Chem. 1869, 161; Chem. Centr. 1869, 657; Bull. soc. chim. [2] XII, 265.

krystallisirende Substanz, deren Form ein schiefes rhombisches Prisma ist. Die Verbindung schmilzt beim Erhitzen, bräunt sich aber zugleich; sie giebt mit Platin- und Goldchlorid Niederschläge, nicht mit Quecksilberchlorid. Das *Platindoppelsalz* scheidet sich aus der heißen wässrigen Lösung in prächtigen goldgelben Krystallen ab, die unter der Loupe als lang gestreckte sechseckige Tafeln des rhombischen Systems erscheinen. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol unlöslich. Das *Golddoppelsalz* krystallisirt in gelben sehr dünnen Blättchen, welche als sechseckige Tafeln erscheinen. Es ist in kaltem Wasser etwas löslich, fast unlöslich in Alkohol. Es schmilzt in der Wärme und erstarrt krystallinisch. Das *Diglycolamidsäurediamid*  $N\left\{\begin{smallmatrix} (C_2H_2\Theta \cdot NH_2)_2 \\ H \end{smallmatrix}\right.$  scheidet sich aus der kochenden alkoholischen Auflösung in Form kleiner farbloser glänzender Blättchen aus, die zuweilen die Gestalt flacher Nadeln annehmen. Es ist eine starke Basis, von kühlendem, etwas Eckel erregendem Geschmack; es schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Diglycol-  
amidsäure-  
diamid.

Das *salzs. Glycocollamidplatinchlorid*,  $(C_2H_2N_2\Theta Cl)_2 + PtCl_4 + 2H_2\Theta$ , krystallisirt in großen Krystallen, deren Grundform ein klinorhomboëdrisches Prisma ist, mit stark ausgeprägter Abstumpfung der scharfen Prismenkanten. Nach dem Trocknen bei 105° ist es wasserfrei. Es ist in Wasser leicht löslich, in starkem Alkohol unlöslich, eben so in Aether. Das *salzs. Glycocollamid* krystallisirt in nadelförmigen Krystallen des klinorhombischen Systems. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. Vorsichtig erhitzt schmilzt es, bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt. Es giebt mit Platinchlorid das oben beschriebene Doppelsalz, mit Goldchlorid erhält man mikroskopische gerad-rhombische Prismen mit Winkeln von circa 114°. Das Glycocollamid ist sehr schwer rein darzustellen. Es ist ein fester weißer, theils aus zarten rhombischen Täfelchen, theils aus feinen Nadeln bestehender Körper, der

Glycocoll-  
amid.



kein Ammoniak aushaucht, dem Wasser sowohl wie dem Alkohol stark alkalische Reaction ertheilt, einen faden alkalischen Geschmack besitzt, an der Luft Kohlensäure anzieht und schnell zerfließt. Es zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Glycocoll und Ammoniak.

Triglycol-  
amidsäure.

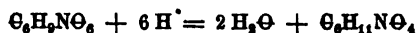
W. Lüddecke (1) untersuchte die *Triglycolamidsäure* näher. Er stellte sie nach dem Verfahren von Heintz (2) dar, nur löste Er die Chloressigsäure in der gleichen Gewichtsmenge Wasser, statt der 12 bis 15 fachen, da so mehr Triglycolamidsäure und weniger Diglycolamidsäure und Glycocoll sich bildet. Von den Salzen mit 1 Aeq. Base konnte Er außer dem von Heintz schon erhaltenen Ammoniaksalz keines erhalten. — Von Salzen mit 2 Aeq. Base, die leicht zu erhalten sind, krystallisirt das *Kalisalz*  $\text{NC}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$  in farblosen Nadeln, in Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Das *Barytsalz*  $\text{NC}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$  bildet rhombische Säulen, deren scharfe Säulenkante eine Abstumpfungsfäche trägt; es ist schwer löslich in Wasser. Es verliert das Krystallwasser bei  $120^\circ$  und fängt bei  $200^\circ$  an sich zu zersetzen. Das *Bleisalz*  $\text{NC}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in klinorhombischen Säulen von  $37^\circ 30'$  und  $142^\circ 30'$ , die seitlich stark abgestumpft sind. Es löst sich in 30 Th. Wasser. Das *Eisenoxydsalz* krystallisirt in apfelgrünen, kaum gelblich gefärbten Blättchen, unlöslich in Essigsäure und Wasser, löslich in verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Salzsäure. — Die Salze mit 3 Aeq. Metall sind weniger leicht darzustellen, ein Kalisalz z. B. konnte nicht erhalten werden. Das *Barytsalz*  $(\text{NC}_6\text{H}_6\text{O}_6)_2\text{Ba}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in perlmutterglänzenden quadratischen Tafeln, die mit Salzsäure Triglycolamidsäure abscheiden, mit Essig-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 272; Zeitschr. Chem. 1868, 153; Chem. Centr. 1869, 668; Bull. soc. chim. [2] XI, 257. — (2) Jahresber. f. 1862, 285.

säure dagegen das zweibasische Barytsalz liefern. Es verliert das Krystallwasser erst bei 150°. Das *Bleisalz*  $(\text{NC}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Pb}_2$  krystallisirt in mikroskopischen Tafeln, ähnlich denen des Barytsalzes. Es wird durch Fällen einer kochenden Lösung von basisch-essigs. Bleioxyd mit triglycolamids. Ammoniak erhalten. Triglycol-  
amidsäure.

Die trockene Destillation der Triglycolamidsäure lieferte kohlen. Ammoniak, Dimethylamin, Kohlenoxyd und wahrscheinlich Sumpfgas. Die bei dieser Gelegenheit erhaltenen Krystalle des Dimethylammoniumplatinchlorids,  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_2$ , bildeten gerad-rhombische Säulen, woran  $\infty \text{P} : \infty \text{P} = 126^\circ 37'$ ,  $\text{P} \infty : \infty \text{P} = 128^\circ 35'$  bestimmt wurde.

Bei der trockenen Destillation des zweibasisch-triglycolamids. Baryts wurden mit Ausnahme der Kohlensäure dieselben Producte erhalten. — Triglycolamidsäure mit Zink und Schwefelsäure behandelt lieferte nach Abscheidung des schwefels. Zinkoxyds und der überschüssigen Triglycolamidsäure nach dem Kochen mit Kupferoxyd beim Krystallisiren mikroskopische rechtwinkelige Tafeln von der Zusammensetzung des *äthyldiglycolamids*. *Kupferoxyds*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Cu}$ . Auch die Eigenschaften des übrigen nur in sehr geringer Menge erhaltenen Kupfersalzes stimmten mit der von Heintz (1) gegebenen Beschreibung dieses Salzes überein. Die Bildung der Aethyldiglycolamidsäure durch Reduction der Triglycolamidsäure könnte nach der Gleichung :

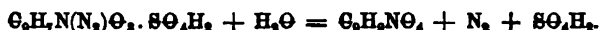


erfolgen.

Erhitzt man, nach P. Griefs (2), die wässrige Lösung Hippursäure. von *Schwefelsäure-Diazohippursäure* zum Kochen, so bildet sich *Oxyhippursäure* :

(1) Jahresber. f. 1864, 366. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1, 190; Zeitschr. Chem. 1868, 725; Chem. Centr. 1868, 1088; Bull. soc. chim. [2] XI, 497.

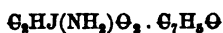
Hippursäure.



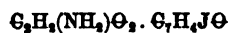
Nach beendigter Stickstoffentwicklung wird mit Ammoniak neutralisirt, auf dem Wasserbad eingedampft und dann mit Salzsäure die Oxyhippursäure abgeschieden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle erhält man sie vollständig rein. Sie krystallisirt in weissen Nadeln oder Säulen, löst sich leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether, ist aber in kaltem Wasser schwer löslich. Beim Einleiten von salpetriger Säure in ihre wässrige Lösung wird sie zersetzt, wobei wahrscheinlich Oxybenzoglycolsäure entsteht. — *Jodhippursäure* wird durch Einwirkung von wässriger Jodwasserstoffsäure auf die wässrige Lösung von Schwefelsäure-Diazohippursäure erhalten :



Sie scheidet sich dabei sofort als eine bräunlich gefärbte Krystallmasse ab, die man in Ammoniak löst, mit Thierkohle entfärbt, durch Salzsäure wieder abscheidet und schliesslich noch einigemal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie ist schon in der Kälte in Alkohol und Aether leicht löslich; auch in heissem Wasser löst sie sich ziemlich leicht, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig wieder ab in weissen glänzenden naphtalinähnlichen Blättchen. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag. — Sie ist mit Maier's(1) Jodhippursäure isomer. Möglicherweise sind die betreffenden Constitutionsformeln :



Jodhippursäure  
von Maier



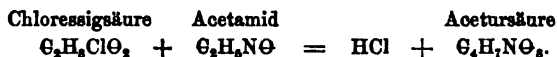
Jodhippursäure  
von Griess

Acetursäure.

N. Jazukowitsch (2) theilt einiges mit über Versuche, die Er in der Absicht anstellte, die *Acetursäure* (3)

(1) Jahresber. f. 1865, 353. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 79; Bull. soc. chim [2] X, 122. — (3) Jahresber. f. 1865, 352.

in analoger Weise zu erhalten, wie Er die *Hippursäure* <sup>Acetursäure.</sup> durch Synthese dargestellt zu haben angegeben (1) hat, nämlich durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Acetamid :



Den voraussichtlich störenden Einfluß der frei werdenden Salzsäure glaubt Er durch Anwendung von überschüssigem Acetamid mildern zu können, in so fern dieses mit der Salzsäure sich in *Diacetamid* und Salmiak umsetze. Nach 3 stündigem Erhitzen einer Mischung von 10 Th. Chlor-essigsäure mit 16 bis 17 Th. Acetamid auf 150 bis 155° wurde die von den Salmiakkrystallen abgegossene Flüssigkeit mit dem vierfachen Volum Aether vermischt, wobei ein Oel sich abschied, das in Wasser gelöst und mit Kreide neutralisirt wurde. Die eingedampfte Lösung lieferte Krystalle eines wie glycols. Kalk aussehenden Salzes; zur Trockne verdunstet hinterblieb ein öliges (?) Salz, das nach langem Stehen krystallinisch erstarrte und dessen Analysen zur Formel  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_3)_2\text{Ca}$  führen sollen. Durch Ausfällen des Kalks mit Oxalsäure wurde die Säure in Freiheit gesetzt und blieb beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in Gestalt eines bald erstarrenden Oels zurück. Die Analyse der abgepressten Krystalle soll der Formel  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_3$  entsprochen haben. Diese Angaben bedürfen einer näheren Bestätigung.

A. Strecker (2) hat die *Harnsäure* <sup>Harnsäure.</sup> durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure oder Chlorwasserstoffsäure auf 160 bis 170° vollständig in *Glycocol*, Kohlensäure und Ammoniak gespalten, wie folgende Gleichung zeigt :

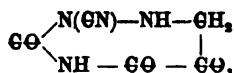
(1) Jahresber. f. 1867, 430. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 215; Compt. rend. LXVI, 538; Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 142; J. pr. Chem. CIV, 506; Chem. Centr. 1868, 334; Bull. soc. chim. [2] X, 250; Sill. Am. J. XLV, 124.

Harnsäure.



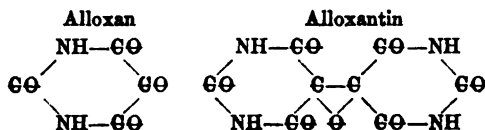
Beim Oeffnen der stark abgekühlten Röhre entweicht ein heftiger Strom von Kohlensäure; die Flüssigkeit wird durch Bleioxydhydrat von Säure befreit, das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, worauf sie beim Verdunsten Krystalle von Glycocoll absetzt. Die Identität derselben mit Glycocoll wurde, außer durch die Analyse, noch durch die Uebereinstimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften erwiesen. Strecker bemerkt hierzu, daß hiernach *Harnsäure* und *Hippursäure* in nähere Beziehung zu einander treten, als man seither annahm, und daß wenn letztere als eine innige (gepaarte) Verbindung von Glycocoll und Benzoëssäure betrachtet werde, eben so auch die Harnsäure als eine analoge Verbindung von Glycocoll und Cyanursäure anzusehen wäre.

Strecker giebt hiernach der Harnsäure die Structurformel :



welche die Verwandlungen derselben am besten ausdrückt.

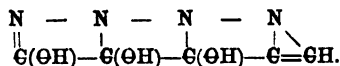
Auch für die Oxydationsproducte der Harnsäure giebt Strecker ähnliche Structurformeln, welche dieselben als geschlossene Ketten darstellen. Wir führen beispielsweise folgende an :



Auch W. Gibbs hat für die Harnsäure, ihre Oxydationsproducte und die ihnen nächstehenden Körper Constitutionsformeln gegeben, hinsichtlich deren wir auf die Abhandlung (1) verweisen. Wir wollen hier nur diejenige

(1) Sill. Am. J. [2] XLVI, 289; Chem. Centr. 1869, 470.

der Harnsäure anführen, welche sie als eine Verbindung von Cyanursäure mit einem Rest von Glycocolle auffaßt: Harnsäure.



O. Schultzen und W. Filehne (1) haben die bei der Zersetzung der *Harnsäure* mit concentrirter Schwefelsäure entstehenden Producte untersucht. Heintz (2) hat früher gefunden, daß die Harnsäure beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 180° unter Entwicklung von schwefliger Säure, Kohlenoxyd und Kohlensäure wesentlich schwefels. Ammoniak giebt. Löwe (3) erhielt beim Erhitzen der Verbindung von Schwefelsäure mit Harnsäure auf 110 bis 115° einen dem Xanthin ähnlichen Körper, sowie andere nicht genauer untersuchte Producte. Schultzen und Filehne erhitzten Harnsäure mit ihrem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf 110 bis 130°, bis eine Probe beim Eintragen in Wasser keine Harnsäure abscheidet, setzten hierauf viel Wasser zu und filtrirten nach 24 Stunden den Niederschlag ab. Die Lösung wurde durch Kochen von schwefliger Säure befreit, mit kohlen. Blei gesättigt und gab hierauf beim Eindampfen einen gelben *xanthinartigen* Körper, dann Krystalle von schwefels. und *hydurils*. Ammoniak, und nachdem das Ammoniak durch Kochen mit Bleioxydhydrat ausgetrieben und das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt worden war, farblose Krystalle, welche durch ihren süßen Geschmack und ihre Fähigkeit, mit Kupferoxyd blaue Nadeln zu geben, als *Glycocolle* sich zu erkennen gaben.

Auch der zuerst aus Wasser abgeschiedene Niederschlag löste sich beim Kochen mit Wasser (mit Ausnahme

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 150; Chem. Centr. 1868, 499; Zeitschr. Chem. 1868, 722; Bull. soc. chim. [2] XI, 496. —

(2) Pogg. Ann. LXVI, 137. — (3) J. pr. Chem. XCVII, 112.

**Harnsäure.** eines huminartigen Körpers) auf; der durch Eindampfen wieder gewonnene Rückstand gab an Ammoniak *Hydurilsäure* ab; das in Ammoniak Unlösliche löste sich in Kali, und durch partielles Sättigen mit Salzsäure wurde ein gelblich gefärbter pulveriger Niederschlag erhalten. Dieser Körper gleicht in mancher Beziehung dem Xanthin und die Analyse ergab nahezu den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Xanthins, weshalb Schultzen und Filehne ihn als *Pseudoxanthin* bezeichnen. Es löst sich in Salpetersäure unter Gasentwicklung und beim Verdunsten hinterbleibt ein gelber Fleck, die beim Erwärmen mit Kali tief orange-roth sich färbt. In Salzsäure und in Ammoniak ist es wenig löslich, auch giebt es keine krystallinischen Verbindungen mit Salzsäure und Salpetersäure. Das Verhalten gegen Silberlösung, wodurch das Xanthin besonders characterisirt ist, wurde nicht untersucht.

Die Entstehung der Hydurilsäure erklären die Verfasser durch die Annahme, daß die Harnsäure durch die Schwefelsäure zu Alloxan *oxydirt*, dieses aber durch die gleichzeitig entstandene schweflige Säure in *Dialursäure reducirt* werde, welche letztere endlich in Hydurilsäure übergehe. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung färbe sich der Rand der Schale roth, wie eine Alloxanlösung.

**Alloxan.** Zur Darstellung von *Alloxan* löst Liebig (1) Harnsäure (aus Peru-Guano) in verdünnter Salpetersäure (1 Th. Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. und 8 bis 10 Th. Wasser von 60 bis 70° C.) portionenweise auf, wobei starkes Aufschäumen eintritt. Ist die Salpetersäure gesättigt, wobei sie zwiebelroth erscheint, so wird sie mit dem Rest der suspendirten Harnsäure zum Sieden erhitzt und filtrirt. Aus dieser Lösung wird das Alloxan als Alloxantin durch Zinnchlorür ausgefällt, bis bei neuem Zusatz von Zinnchlorür

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 366; J. pr. Chem. CVI, 57; Chem. Centr. 1868, 622; Bull. soc. chim. [2] XI, 152.

Gelbfärbung eintritt. Das Alloxantin wird mit Wasser ausgewaschen, dem man, im Fall die Flüssigkeit trüb durchläuft, etwas Salzsäure zusetzt; nachdem es auf Ziegelsteinen getrocknet worden, wird es zerrieben und mit 2 Th. rauchender Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und 1 Th. Säure von 1,42 zu einem dicken Brei angefeuchtet. Wenn eine Probe sich nach einigen Tagen in Wasser leicht löst, ist alles Alloxantin in Alloxan verwandelt. Man trocknet diese Masse nun an der Luft und befreit sie zuletzt im Wasserbad von Salpetersäure. Man krystallisirt aus heißem Wasser um und entfärbt nöthigenfalls mit etwas Blutkohle. — Dampft man die Flüssigkeit, aus der man mit Zinnchlorür das Alloxantin gefällt, mit etwas Salpetersäure ein, so erhält man Krystalle von Zinnchlorid-Chlorammonium, die man löst und über granulirtes Zinn gießt, von dem sich ein Theil löst. Diese zinnchlorürhaltige Lösung kann man bei obigem Prozesse statt des reinen Zinnchlorürs sehr gut anwenden.

H. Bence Jones (1) bestätigt die Angabe (2), daß das Xanthin (aus einem Harnstein) in Salzsäure löslich ist und damit eine krystallinische Verbindung liefert.

Erhitzt man, nach G. Hüfner (3), gut gereinigtes (natürliches) *Leucin* mit stark rauchender Jodwasserstoffsäure in Röhren 10 bis 12 Stunden auf 140 bis 150°, so wird das Leucin unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff direct in Ammoniak, das als Jodammonium austritt, und in *Capronsäure* gespalten. — *Tyrosin* lieferte hierbei ebenfalls nur Ammoniak, statt des erwarteten Aethylamins. Hüfner glaubt deshalb, das Tyrosin sei Amidophloretinsäure, nicht Aethylamidoparaoxybenzoësäure [Barth (4)] und das von

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 211; Chem. Centr. 1868, 847; Zeitschr. Chem. 1868, 532; Bull. soc. chim. [2] X, 256. — (2) Jahresber. f. 1858, 548; f. 1859, 608. — (3) Zeitschr. Chem. 1868, 391, 616; Chem. Centr. 1869, 159. — (4) Jahresber. f. 1865, 371.



Leucin. Schmitt und Nasse (1) durch vorsichtiges Erhitzen des Tyrosins erhaltene Aethyloxyphenylamin sei Amidophlorol.

Zur synthetischen Darstellung des Leucins wurde (Gährungs-) Capronsäure mit 2 Aeq. Brom in Röhren auf 140° erhitzt, bis die dunkelrothe Farbe nahezu verschwunden war. Die so erhaltene rohe Bromcapronsäure ist ein schweres, schwach gelblich gefärbtes, in Wasser unlösliches Oel, das sich nicht unzersetzt destilliren läßt. Sie wurde mit gesättigter wässriger Ammoniaklösung in Röhren 5 bis 6 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Der erstarrende Röhreninhalt wurde mit Wasser und Bleioxydhydrat (2) gekocht, zur Entfernung von Ammoniak und Bromammonium, und aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt. Aus der Lösung schied sich nach dem Eindampfen das Leucin krystallinisch ab.

Tyrosinartiger Körper.

Als R. Theile (3) *Vitellin* mit der doppelten Menge Aetzkali (4) (und Wasser) vier Wochen in Berührung liefs, löste sich fast Alles bis auf einen geringen, hauptsächlich aus phosphors. Erden bestehenden Rückstand; bei 14 tägiger Digestion von 3 Th. Vitellin und 2 Th. Kali blieb ein gröfserer Rückstand von phosphors. Erden und einem blendend weissen krystallinischen Körper. Dieser wurde aus heifsem Alkohol umkrystallisirt und bildete dann aus sichelförmigen Nadeln bestehende, arabeskenartige mikroskopische Krystallisationen. Auf dem Platinblech schmilzt er zu einer rothbraunen Flüssigkeit und verbrennt mit dem den stickstoffhaltigen Körpern eigenthümlichen Geruch ohne Rückstand. Der Körper hat die Zusammensetzung  $C_5H_{15}NO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ ; bei 120° wird er wasserfrei. Er löst sich nur schwierig in kaltem Wasser, leichter in heifsem, aus dem er beim Erkalten theilweise wieder herausfällt. In

(1) Jahresber. f. 1865, 370. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1865, 366. —

(3) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. IV, 281; Chem. Centr. 1868, 654; Zeitschr. Chem. 1869, 352. — (4) Jahresber. f. 1867, 773.

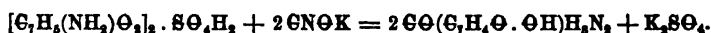
absolutem Alkohol ist der Körper leicht löslich, besonders Tyrosinartiger Körper. beim Erwärmen, in Aether löst er sich vollständig, namentlich wenn Erwärmung stattfindet. Aus Wasser krystallisirt er in netzartig verschlungenen wasserklaren Fäden, aus Alkohol in sichelförmigen, oft farnkrautartig zusammengefügtten Nadelchen. Er sublimirt bei 190° in weissen Flocken; die Dämpfe reagirten nicht alkalisch. Auf Platinblech mit einem Tropfen Salpetersäure vorsichtig verdampft, färbt er sich intensiv citronengelb und bei nachheriger Behandlung mit Natronlauge braunroth. Die wässrige Lösung wird durch Ammoniak, Natron oder Baryt nicht gefällt. Die mit Salzsäure versetzte wässrige Lösung krystallisirte in salzsäurehaltigen verfilzten Nadeln. Beim Verdunsten der mit Salpetersäure versetzten wässrigen Lösung schieden sich neben der ursprünglichen Substanz gerade Nadeln aus; auch zeigten sich citronengelbe Partien, die aus keulenförmig zusammengesetzten Massen kleiner gerader Nadelchen bestanden. Platinchlorid bewirkte auch nach längerem Stehen keine Fällung. Essigs. Kupfer bedingte weder Fällung noch Färbung. Quecksilberchlorid gab auch auf Zusatz von Aether keine Fällung; salpeters. Quecksilberoxyd fällte starke weisse Flocken und die überstehende Flüssigkeit zeigte deutlich rosenrothe Färbung. Phosphormolybdänsäure, Jodkalium, salpeters. Quecksilberoxydul und schwefels. Zink fällten weder in der Kälte, noch in der Wärme. — Der Körper ist vielleicht mit dem von Frerichs und Städeler (1) im Harn gefundenen, nicht benannten tyrosinähnlichen Körper identisch.

N. Menschutkin (2) untersuchte die Einwirkung Amido-benzoësäure. des cyans. Kali's auf *Amidobenzoë-* und *Amidopropionsäure*. — Zu einer kochend gesättigten siedenden wässrigen Lösung von schwefels. Amidobenzoësäure wird eine äquivalente

(1) Jahresber. f. 1856, 703. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 275; Bull. soc. chim. [2] XI, 145.

Amido-  
benzoesäure.

Menge cyans. Kali's in concentrirter Lösung zugegeben, unter fortwährendem Sieden. Nach vollendeter Zugabe wird das Sieden wenige Minuten fortgesetzt, sodann die Mischung erkalten gelassen; es scheidet sich die *Oxybenzuraminsäure* aus. Die Reaction geht vor sich nach der Gleichung :



Nach einigen Krystallisationen aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, erhält man die Säure vollkommen rein; sie krystallisirt in mit unbewaffnetem Auge schwer erkennbaren kleinen Prismen. Ueber Schwefelsäure getrocknet hält sie noch Wasser zurück, das sie bei 100° verliert. Der Wassergehalt entspricht der Formel  $GO(C_6H_4O \cdot OH)H_3N_2 + H_2O$ . Die Säure ist in kochendem Wasser sehr wenig löslich, etwas besser in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Die Salze sind sämmtlich löslich in Wasser, theilweise schwierig krystallisirbar (die Salze der Alkalimetalle), theilweise zu gummiartigen Massen erstarrend (Baryt-, Magnesiasalze). Analysirt wurde das Kalk-, Blei- und Silbersalz; alle drei enthalten 1 Aeq. Metall. Das *Kalksalz* krystallisirt in kleinen Nadeln und ist leicht in Wasser löslich. Das *Bleisalz*, schwer in kaltem Wasser löslich, fällt aus kochendem Wasser in krystallinischen Flocken aus. Das *Silbersalz* wird erhalten durch Zusammenbringen des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat; es verwandelt sich unter Wasser in kleine Schuppen, die getrocknet silberglänzend sind. — Die Oxybenzuraminsäure wird durch starke Salpetersäure leicht nitriert, die entstehende Nitrosäure ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in gelben Prismen. — Aus *Amidopropionsäure* wird durch cyans. Kali Lactyluraminsäure erhalten.

Bezüglich dieser Oxybenzuraminsäure bemerkt P. Griess (1), daß der von ihm früher (2) beschriebenen,

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 389; Bull. soc. chim. [2] XI, 63. —

(2) Jahresber. f. 1866, 351; f. 1867, 411.

mit der Formel  $C_{16}H_{16}N_2O_8$  belegten Säure, in Folge der nachträglichen Stickstoffbestimmung, ebenfalls die Formel  $C_8H_8N_2O_3$  zukomme. Die nur über Schwefelsäure getrocknete Säure enthält noch Krystallwasser, entsprechend der Formel  $C_8H_8N_2O_3 + H_2O$ . Die Säure bildet sich demnach aus der bei der Einwirkung des Cyans auf Amidobenzoësäure entstehenden basischen Substanz  $C_{20}H_{20}N_4O_9$  nach folgender Gleichung :



Grieffs hält Seine Säure für identisch mit Menschutkin's Oxybenzuraminsäure. — Diese Säure verliert bei 100° ihr Krystallwasser, verändert sich nicht weiter bis 180°; erhitzt man weiter bis gegen 200°, so bildet sich unter Gewichtsverlust eine *neue Säure*  $C_8H_6N_2O_2$  :



Man erhält diese neue Säure in mikroskopischen Nadeln, wenn man die kochende wässerige Lösung ihres Kali- oder Ammoniaksalzes mit Salzsäure versetzt. Sie ist fast unlöslich in Alkohol, Aether und Wasser. Ihre ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbaryum und salpeters. Silber weisse, fast unlösliche, und wie es scheint amorphe Niederschläge. Man kann diese Säure auch dadurch aus der Säure  $C_8H_8N_2O_3$  erhalten, dafs man das Barytsalz (1) derselben, welches in Wasser leicht löslich ist, wiederholt zur Trockne verdampft. Er wird hierdurch allmählig vollständig in das unlösliche Barytsalz  $C_8H_6BaN_2O_2$  verwandelt, aus dem man durch Salzsäure die freie Säure abscheiden kann. — Diese Säure ist möglicherweise eine

(1) Das Barytsalz dieser Säure wurde von Grieffs als in Warzen krystallisirend beschrieben. Auch Er erhielt es zunächst, wie Menschutkin, als gummiartige Masse, die jedoch nach einigen Tagen zu steinharten Krystallen  $C_8H_6BaN_2O_2$  erstarrt. Das zwischen Fließpapier getrocknete Salz scheint 4 Mol. Krystallwasser zu enthalten.

<sup>Amido-  
benzyl-Polysäure.</sup> Amidobenzoëssäure, in der ein At. Wasserstoff durch Cyan vertreten ist :



In der Base  $C_{20}H_{30}N_4O_8$  nimmt Griefs nun Krystallwasser an und schlägt für sie folgende Structurformel vor :



In einer folgenden Mittheilung (1) berichtigt P. Griefs die Formel der aus der Oxybenzuraminsäure in der Wärme entstehenden Säure. Sie ist nicht  $C_6H_4N_2O_2$ , sondern vielmehr  $C_{15}H_{12}N_2O_5$  und das Barytsalz besitzt die Formel  $C_{15}H_{10}Ba_2N_2O_5$ . Sie entsteht hiernach aus der Oxybenzuraminsäure unter Austreten von Harnstoff :



Nach der neuen Formel ist die Säure der Azoxybenzoëssäure homolog, der sie auch in vielen Eigenschaften ähnlich ist.

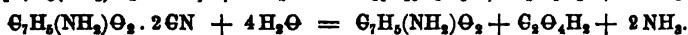
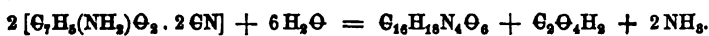
Unterwirft man, nach P. Griefs (2), das Additionsproduct von Cyan und Amidobenzoëssäure (3)  $C_6H_5(NH_2)O_2 \cdot 2CN$  in einer Retorte der trockenen Destillation, so entweichen Wasser, kohlen. Ammoniak, Cyanammonium, und es destillirt eine schwere ölige Flüssigkeit über, die nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt; in der Retorte hinterbleibt schwammige Kohle in nicht beträchtlicher Menge. Das krystallinisch erstarrte Destillat ist bis auf einen geringen Rückstand in verdünnter Salzsäure löslich und besteht fast ausschließlich aus der neuen Base,  $C_7H_4N_2$  (Amidobenzonitril, vgl. S. 712). Man reinigt dieselbe, indem man sie in Salzsäure löst, mit Thierkohle entfärbt, sie dann durch Ammoniak wieder abscheidet und

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 650. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 191; Chem. Centr. 1868, 840; Zeitschr. Chem. 1868, 725; Bull. soc. chim. [2] XII, 53. — (3) Jahresber. f. 1860, 300; f. 1867, 411.

schliesslich mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet zolllange weisse Nadeln, die bei 53° schmelzen und ohne Zersetzung destillirbar sind. Von Alkohol und Aether wird sie schon in der Kälte sehr leicht gelöst, auch in ziemlicher Menge von kochendem Wasser, woraus sie sich beim Erkalten grösstentheils wieder ausscheidet. Diese Base ist einsäurig; ihre Salze sind meistens sehr gut krystallisirt. Die *salzs. Verbindung*,  $C_7H_5N_2 \cdot HCl$ , krystallisirt in scharf ausgebildeten rhombischen Tafeln oder Prismen, sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Die *Platindoppelverbindung*,  $C_7H_5N_2 \cdot HCl \cdot PtCl_2$ , bildet gelbe, vierseitige, in Wasser ziemlich leicht lösliche Tafeln. Versetzt man die alkoholische oder wässerige Lösung der freien Base mit Silbernitrat, so scheiden sich weisse Blättchen einer *Silberverbindung*,  $(C_7H_5N_2)_2 \cdot NO_3 \cdot Ag$ , aus. — Fügt man zur wässerigen Lösung der Base Bromwasser, so scheidet sich sofort ein weisser Niederschlag eines Bromsubstitutionsproductes ab, das aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt. — Griess hält die Base  $C_7H_5N_2$  für ein gecyantes Anilin,  $C_6H_4(CN) \cdot H_2N$ , da diese Base mit den  $\beta$ Chlor-, Brom- und Jodanilinen in mancher Beziehung grosse Uebereinstimmung zeige. (Vgl. damit Hofmann, S. 712.)

Amido-  
benzoesäure.

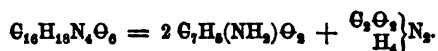
Eine *andere Base*,  $C_{16}H_{13}N_4O_6$ , bildet sich, wenn man eine Lösung von  $C_7H_5(NH_2)O_2 \cdot 2CN$  in ziemlich concentrirter Kalilauge einige Zeit zum Kochen erhitzt. Sobald die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung verschwunden ist, lässt man erkalten und versetzt mit Essigsäure in nicht zu grossem Ueberschuss. Es scheidet sich nach einigem Stehen die Base fast vollständig ab, während gleichzeitig gebildete Amidobenzoësäure und Oxalsäure gelöst bleiben :



Die neue Base wird mehrmals aus heissem Wasser, unter Zusatz von etwas Thierkohle, umkrystallisirt, und so

Amido-  
benzoesäure.

in dünnen, weissen, glänzenden, rechtwinkelig vierseitigen Täfelchen,  $C_{16}H_{18}N_4O_6 + 2H_2O$ , erhalten. Sie verlieren bei  $120^\circ$  ihr Krystallwasser, schmelzen in höherer Temperatur und verflüchtigen sich allmählig unter Zersetzung. Die Base ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, krystallisirt aber beim Erkalten fast vollständig wieder aus; in kochendem Alkohol ist sie sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in kurzen dicken Nadeln. Aether nimmt sie fast gar nicht auf. Auch in Kalilauge löst sie sich, wird aber durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Ammoniakflüssigkeit löst sie nicht. Mit Mineralsäuren verbindet sie sich zu Salzen, von Essigsäure aber wird sie nicht angegriffen. Die *salzs. Verbindung*  $C_{16}H_{18}N_4O_6 \cdot 2HCl$  ist sehr leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser. Aus der concentrirten wässrigen Lösung wird sie durch Salzsäure gefällt. Sie krystallisirt in rechtwinkelligen, länglichen, vierseitigen Täfelchen. Das *Platindoppelsalz*,  $C_{16}H_{18}N_4O_6 \cdot 2HCl \cdot 2PtCl_2$ , krystallisirt in gelben Spießsen, die in kochendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwerlöslich sind. — Die Base besteht aus 2 Atomen Amidobenzoessäure und 1 Atom Oxamid :



Versuche, sie durch längere Einwirkung von Säuren und Alkalien in Amidobenzoessäure, Oxalsäure und Ammoniak zu spalten, schlugen fehl. — Die neue Base kann auch durch Einwirkung von Salzsäure auf das Additionsproduct erhalten werden.

Amido-  
benzonitril.

A. W. Hofmann (1) erinnert daran, dass Er Grief's Base  $C_7H_6N_2$  (S. 710) schon vor Jahren (2) als *Amidobenzonitril*  $C_7H_4(NH_2).N$  beschrieben habe und theilt Weiteres darüber mit. — Die Base wird auch durch Einwir-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 194; Zeitschr. Chem. 1868, 725; Chem. Centr. 1868, 842. — (2) Jahresber. f. 1860, 352.

kung von Eisen und Essigsäure, sowie Zink und Salzsäure auf Nitrobenzonitril (1) erhalten, doch bildet sich hierbei leicht durch weitere Reduction Benzonitril und Ammoniak. Am besten löst man *Nitrobenzonitril* in Alkohol, versetzt die Lösung mit starker Salzsäure und bringt die Flüssigkeit mit granulirtem Zink in Berührung, bis Zusatz von Wasser nur noch eine leichte Trübung bewirkt. Läßt man nunmehr die warm gewordene Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich ein schön krystallisirter Körper ab; die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Amidobenzonitril. Man versetzt sie mit einem Ueberschuß von starker Natronlauge, hebt die obenauf schwimmende alkoholische Lösung der Base ab, wäscht mit Wasser und nimmt das ungelöst bleibende Oel in Aether auf. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein gelbes Oel, das bei der Destillation farblos wird und nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

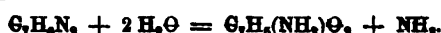
Die so erhaltenen Krystalle sind in Alkohol und Aether außerordentlich löslich; auch in Wasser, obgleich weniger leicht, lösen sie sich auf. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich langsam, oft lange wohl ausgebildete Prismen aus. Diese schmelzen bei  $52^{\circ}$  und destilliren ohne Zersetzung. Der Siedepunkt liegt zwischen  $288$  und  $290^{\circ}$ . Die Formel  $C_7H_6N_2$  wird durch die Analyse des außerordentlich löslichen, leicht krystallisirenden salzs. Salzes  $C_7H_6N_2 \cdot HCl$  bestätigt, welches mit Platinchlorid das sehr lösliche, in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirende Platinsalz  $C_7H_6N_2 \cdot HCl \cdot PtCl_4$  liefert. Auch mit anderen Säuren bildet die Base gut ausgebildete Salze: das Nitrat wird in schönen vierseitigen Tafeln erhalten; das Sulfat ist sehr löslich, krystallisirt aber ebenfalls leicht; das pikrins. Salz ist ein gelber, schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 662.



Amido-  
benzonitril.

Das amidirte Benzonitril läßt sich auch als das Nitril der Amidobenzoëssäure auffassen, wofür seine Zerlegung mit Alkalien und Säuren spricht. Es wird von Alkalien nur langsam angegriffen, allein bei längerem Sieden in alkoholischer Lösung entwickelt sich Ammoniak und die Lösung enthält nun Amidobenzoëssäure. Eben so läßt sich die Lösung des salzs. Salzes längere Zeit im Sieden erhalten, ohne daß Zersetzung erfolgt. Digerirt man jedoch die Base mit einem Ueberschuß von starker Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre einige Zeit bei 100°, so krystallisiert beim Erkalten die in Wasser leicht lösliche, in starker Salzsäure schwer lösliche salzs. Amidobenzoëssäure. Die Verbindung fixirt also 2 Mol. Wasser :



Wahrscheinlich bildet sich als Uebergangsglied Amidobenzamid (1). Man hat also :



Mit Wasserstoff in statu nascendi wird das Amidobenzonitril zurück in Ammoniak und *Benzonitril* verwandelt; ein Theil des Benzonitrils geht dabei weiter in Benzylamin über. Mit Schwefelammonium verwandelt es sich in das amidirte *Thiobenzamid* (2); dieses zerlegt sich schon wenige Grad über 100° wieder in Amidobenzamid und Schwefelwasserstoff. — Unter dem Einfluß des Chloroforms bei Gegenwart von Alkalien bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, das furchtbar riechende *Formonitril* der Base, dem sicher die Formel  $C_8H_4N_2$  zukommt und das mit dem Formonitril des Phenylen-diamins isomer ist. Ersteres liefert beim Einfluß von Säuren Ameisensäure, Amidobenzoëssäure und Ammoniak,

(1) Jahresber. f. 1858, 323; f. 1860, 358; f. 1864, 344. —

(2) Jahresber. f. 1860, 353.

letzteres Ameisensäure und Phenylendiamin. — Das Amidobenzonitril  $C_6H_4(NH_2).CN$  ist mit Cahours' und Cloëz' Cyananilid (1)  $C_6H_5NH.CN$  isomer. Amidobenzonitril.

Behandelt man das durch Einwirkung von Natrium auf siedendes Benzonitril entstehende verharzte Product mit Wasser, so löst sich eine reichliche Menge Cyannatrium auf, und aus dem in Wasser unlöslichen Antheil läßt sich schwer lösliches krystallinisches *Kyaphenin* [Cloëz (2)] isoliren. Gleichzeitig wird hierbei noch eine zweite Verbindung gebildet.

H. Schiff (3) veröffentlicht Seine schon früher (4) Oxyaldine. vorläufig mitgetheilten Untersuchungen über Oxyaldine und Thialdine ausführlich. — Wird Acetaldehyd bei mittlerer Temperatur allmählig von Ammoniak zersetzt, so bil-

det sich *Hydracetamid*  $N_2$   $\left\{ \begin{array}{l} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{array} \right.$  (5). Zur Darstellung über-

läßt man Aldehyd in überschüssigem weingeistigem Ammoniak gelöst 5 bis 6 Monate lang in verschlossenen Flaschen bei mittlerer Temperatur sich selbst; der Inhalt nimmt Orangefarbe und den Geruch nach festem Chlor-

(1) Jahresber. f. 1854, 474. — (2) Jahresber. f. 1860, 357. — (3) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 1; Chem. Centr. 1869, 129, 145; Bull. soc. chim. [2] XI, 244. — (4) Jahresber. f. 1867, 499. — (5) A. Strecker bemerkt hierzu (Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 255), daß er diese Base schon vor 12 Jahren in der siebenten scandinavischen Naturforscherversammlung characterisirte, und theilt folgendes aus dem officiellen Berichte mit: Wenn Aldehydammoniak mit wenig Wasser, Alkohol oder Aether stehen bleibt, zerfließt es zu einer braunen syrupartigen Flüssigkeit. Dieses ist eine neue Base von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{13}N_2$ , welche man *Aldehydin* nennen kann und deren Bildung durch die Gleichung:

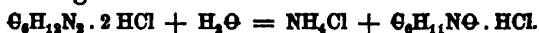


sich erklärt.

Aldehydin ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich, von alkalischer Reaction. Es vereinigt sich mit Säuren zu neutralen, unkrySTALLINISCHEN Salzen. Mit Platinchlorid giebt es einen amorphen Niederschlag von der Formel  $C_{11}H_{13}N_2.HCl + PtCl_2$ .

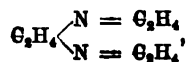
Hydracet-  
amid.

cyan an. Man destillirt nun bei 60 bis 70° Weingeist, Acetal, Ammoniak und flüchtige Basen ab und läßt das letzte Sechstel in flachen Gefäßen bei mittlerer Temperatur verdunsten. Es scheidet sich eine zimmtbraune Masse von obigem Geruch ab. Man wäscht mit Aether und erwärmt die hart und pulverisirbar gewordene Masse mit einer sehr verdünnten Lösung von Kali in absolutem Weingeist, um das anhängende Ammoniak zu entfernen. Man scheidet das Kali durch Kohlensäure ab, verdunstet im Wasserbad zur Syrupconsistenz und trocknet dann über Schwefelsäure. Die trockene schwammige Substanz zerfällt leicht zu einem graugelben hygroskopischen Pulver, leicht löslich in Wasser und Weingeist; die Lösung schmeckt intensiv bitter. Das Pulver ist bei gewöhnlicher Temperatur nahezu geruchlos, riecht aber beim Erwärmen eigenthümlich nach flüchtigen Basen. Das Hydracetamid hat basische Eigenschaften; die wässerige Lösung ist zwar gegen Lackmus indifferent, grünt aber Malvenpapier. Die ebenfalls amorphen Salze sind in Wasser reichlich, in Weingeist wenig löslich. So existirt ein *Sulfat*  $C_6H_{12}N_2 \cdot SO_4H_2$  und eine Verbindung mit 2 HCl, die im Vacuum über Kalistücken noch 1 HCl abgibt. Das *Platindoppelsalz* ist ein körniges oder sandiges Krystallpulver  $(C_6H_{12}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Es ist nicht in Wasser, wohl aber etwas in Weingeist löslich und verliert schon unter 120° einen Theil seiner Salzsäure. Die Base verbindet sich auch mit den Chloriden von Gold und Quecksilber. Die Goldverbindung wird in kochendem Wasser theilweise metallisch reducirt. — Das *Oxalat* ist ein in Wasser lösliches körniges Pulver. Mit *Pikrinsäure* entsteht ein flockiger gelber Niederschlag. Die wässerige Lösung der Base zersetzt sich leicht beim Kochen, eben so die Lösung des schwefels. und salzs. Salzes, letztere nach der Gleichung :



Diese Zersetzung scheint in geringerer Menge schon bei wenig erhöhter Temperatur stattzufinden.

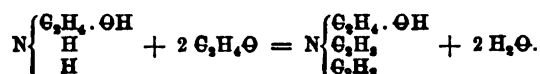
Die Base  $C_6H_{11}N\Theta$ , *Oxytrialdin*, bildet sich sehr leicht *Oxytrialdin.* aus Hydracetamid. Dampft man die bei Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks auf Aldehyd entstehende Lösung beim Siedepunkte derselben ein, so findet fast vollständige Umwandlung in die Oxybase statt. Zur Darstellung derselben destillirt man das Rohproduct der Einwirkung des weingeistigen Ammoniaks auf Aldehyd über freiem Feuer und versetzt die stark concentrirte Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Kalilauge. Die abgeschiedene harzige Masse wird in verdünnter Salzsäure gelöst, im Wasserbad erwärmt und concentrirt. Man fällt wieder mit Kalilauge, löst in Weingeist, fällt das Alkali durch Kohlensäure, concentrirt die Lösung und verdampft schliesslich über Schwefelsäure. Geringe Spuren von Chlorkalium werden durch Reinigen aus Aether-Alkohol entfernt. — Das *Oxytrialdin* ist der vorigen Base sehr ähnlich, nur von mehr braungelber Farbe, etwas weniger hygroscopisch, weniger, aber immer noch leicht löslich in Wasser, sehr löslich in Weingeist, kaum löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Benzin, mehr in Chloroform. Wässrige Salzsäure entzieht dem Chloroform die darin gelöste Base. Die Salze sind ebenfalls meist in Wasser, wenig in Weingeist, nicht in Aether löslich. Das *Sulfat* hat die Formel  $(C_6H_{11}N\Theta)_2 \cdot SO_4H_2$ , das *Chlorhydrat*  $C_6H_{11}N\Theta \cdot HCl$ ; das braunrothe amorphe *Oxalat* ist  $C_6H_{11}N\Theta \cdot C_2H_2O_4$ . Das *Platindoppelsalz* ist ein flockiger rothbrauner Niederschlag  $(C_6H_{11}N\Theta \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , weder in Wasser, noch in Weingeist löslich. Phosphorchlorid wirkt nur sehr langsam auf diese Base, theils unter Verkohlung, theils unter Bildung eines chlorhaltigen Körpers. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff scheiden sich Jod und eine flockige Substanz ab, die sich beide wieder lösen; auf Zusatz von Kali fällt dann eine jodhaltige harzige Substanz. Giebt man dem Hydracetamid die Constitution :



*Oxytrialdin.* so ist das *Oxytrialdin* Diäthylenoxyäthylidenamin :



und bildet sich aus dem Aldehydammoniak nach folgender Gleichung :



In der That erhält man *Oxytrialdin*, wenn man eine mit Aldehyd gemengte weingeistige Lösung von Aldehydammoniak in einer verschlossenen Flasche einige Zeit einer Temperatur von 50 bis 60° aussetzt.

*Oxypoly-  
aldine.*

Die eben beschriebene Bildung des *Oxytrialdins* führte auf die Untersuchung der Producte, welche weingeistiges Aldehydammoniak bei höherer Temperatur liefert (1). Bei 50 bis 60° und bei Gegenwart von Aldehyd und Weingeist entsteht *Oxytrialdin*  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}\Theta$ , bei 90 bis 100° hauptsächlich *Oxytetraldin*  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}\Theta$  und oberhalb 100° in verschlossenem Gefäße erhält man die letztere Base zusammen mit *Oxypentaldin*  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}\Theta$ . — Ein Digestor wurde halb mit einem Gemenge von reinem Aldehydammoniak und dem gleichen Gewicht Weingeist gefüllt und im Oelbad 24 Stunden lang auf 110 bis 120° erhitzt. Beim Oeffnen entwich reichlich Ammoniak, mit welchem auch die braune Flüssigkeit gesättigt war. Der Weingeist wurde abdestillirt und das Ammoniak durch Destillation mit Kalilauge entfernt. Das Destillat enthält auch hier die schon erwähnte stark riechende Base. Der braune weiche Rückstand wird mit kohlens. Kali gewaschen, in Weingeist gelöst und aus dieser Lösung das freie Alkali mit Kohlensäure entfernt. Man destillirt den Weingeist ab und behandelt den Rückstand

(1) Siehe hierzu Babo, Jahresber. f. 1857, 387; Heintz und Wislicenus, Jahresber. f. 1858, 347.

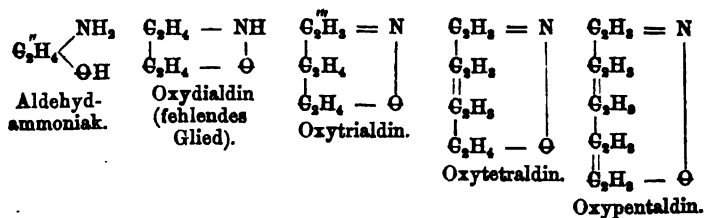
nochmals in gleicher Weise mit Aetheralkohol. Das zum dicken Syrup verdunstete Filtrat bringt man noch warm unter die Luftpumpe. Die Masse schwillt schwammig an und läßt sich mit dem Glasstab zu Pulver zerdrücken. Man behandelt nun wiederholt mit kaltem Wasser, welches nur langsam den gelbbraunen löslichen Antheil (Oxytetraldin) auszieht und einen braunen Rückstand (Oxypentaldin) läßt. — Den Beobachtungen von Heintz und Wislicenus über *Oxytetraldin* ist Folgendes hinzuzufügen. Die Base ist in Wasser immerhin in ziemlicher Menge löslich. Die Lösung grünt Malvenpapier schwach und ist auf Lackmus ohne Wirkung. Die Base löst sich reichlich in Wasser, durch welches man Kohlensäure streichen läßt, und die Kohlensäure scheint bei gewöhnlicher Temperatur gebunden zu sein. Bei schwachem Erwärmen entwickelt sich Gas und ein Theil der Base scheidet sich in Häuten ab, die sich nicht wieder auflösen. Das Oxytetraldin verbindet sich direct mit Salzsäuregas ohne Wasserabscheidung. Gegen Jodwasserstoff und gegen Phosphorchlorid verhält es sich ähnlich wie das Oxytrialdin; das Phosphorchlorid wirkt noch schwieriger ein. Das *Oxalat*, mit weingeistiger entwässerter Oxalsäure gefällt, ist amorph, hygroscopisch, leicht in Wasser löslich und hat bei 140° getrocknet die Formel  $C_8H_{13}N\Theta \cdot C_2H_2O_4$ . Das bei circa 130° getrocknete *Chloroplatinat* hat die Formel  $(C_8H_{13}N\Theta \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Bei 150° färbt sich das zimmtbraune Salz schwarzbraun und verliert Salzsäure. Mit Pikrinsäure bildet die Base eine schön gelbe flockige Verbindung, die beim Erhitzen langsam abbrennt. Die Base verbindet sich auch mit Quecksilberchlorid, nicht aber mit den Chloriden von Eisen, Kupfer, Zinn oder mit Ferrocyankalium. Durch Erhitzen auf 140 bis 150° oder durch Behandlung mit Kali geht ein Theil des Oxytetraldins in weniger lösliches Oxypentaldin über :



Oxy-poly-  
aldine.

wie auch Oxytrialdin bei 160° Oxytetraldin und wohl auch Oxy-pentaldin liefert.

Das *Oxy-pentaldin*  $C_{10}H_{15}N\Theta$  ist eine glänzende dunkelbraune amorphe Substanz, nicht hygroskopisch und kaum löslich in Wasser, löslich jedoch in Alkohol, in kohlen-säurehaltigem Wasser und in den wässerigen Säuren, geruchlos und von schwach bitterm Geschmack. Chlorwasser-stoff verbindet sich damit direct ohne Wasserabscheidung. Phosphorchlorid wirkt selbst in der Wärme nur wenig ein und es bildet sich dabei das Chlorhydrat der Base, während ein anderer Theil zerstört wird. Die Salze können durch Zusatz der Säuren zur weingeistigen Lösung der Base als braune amorphe, in Wasser lösliche Substanzen gefällt werden. Ueberschüssiges Wasser entzieht Säure. Das Pikrat wird aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats durch Natriumpikrat in gelben Flocken  $C_{10}H_{15}N\Theta \cdot C_6H_3(N\Theta_2)_3\Theta$  gefällt. Das Chloroplatinat ist ein brauner amorpher, in Wasser und Weingeist unlöslicher Nieder-schlag, der bei 140° getrocknet die Formel  $(C_{10}H_{15}N\Theta \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$  hat und bei höherer Temperatur Salzsäure verliert. Das Oxy-pentaldin kann mit ziemlich concentrirter Kalilauge längere Zeit erhitzt werden, ohne dafs wesent-liche Veränderung eintritt. — Man kann für alle diese Basen folgende Constitutionsformeln aufstellen :



Die allgemeine Formel für die aus der Condensation von  $n$  Aldehydmoleculen hervorgehenden Oxyaldine ist also  $C_{2n}H_{3n+5}N\Theta$ . — Die schon von Babo, Heintz und Wislicenus beobachteten, bei der Darstellung obiger Basen auftretenden Nebenproducte hält Er für Trimethyl-

amin, Pyridin, Picolin u. s. w., ausserdem beobachtete Er theerige und ölige nicht basische Producte.

Erhitzt man, nach H. Schiff, *Hydrönanthylamid* (1)  $N_2(C_7H_{14})_3$ , mit Wasser mehrere Stunden lang zum Kochen, oder mit Wasser in geschlossener Röhre einen Tag lang auf 120 bis 130°, so ist in beiden Fällen Ammoniakentwicklung nachweisbar, ohne daß die öligen Substanzen jedoch im Aeußern verändert scheinen. Die mittelst Chlorcalcium getrockneten Substanzen destilliren bei sehr hoher Temperatur und nehmen dabei einen eigenthümlichen Geruch an. Das nur mit Wasser gekochte Präparat wird fast vollständig in *Triönanthoxaldin*  $C_{21}H_{41}NO$  umgewandelt, während das mit Wasser bei 120 bis 130° behandelte Präparat wohl ein Gemenge von diesem Körper mit *Tetrönanthoxaldin*  $C_{28}H_{53}NO$  liefert. Wird das Triönanthoxaldin in geschlossener Röhre einer höheren Temperatur ausgesetzt, so tritt weitere Veränderung ein. Die Oenanthalidine sind gelbe ölige Flüssigkeiten, welche sich allmählig röthlich färben, sich in Wasser nicht lösen und keine basischen Eigenschaften mehr besitzen. Die mit Salzsäure versetzte weingeistige Lösung giebt auch mit Platinchlorid kein Chloroplatinat. Die Destillation der Oenantholderivate mit Kalk liefert ebenfalls dem Chinolin sehr ähnlich riechende Substanzen in geringer Menge, der grösste Theil verwandelt sich in Kohlenwasserstoffe. Bei der Oxydation mit Salpetersäure bilden sich Fettsäuren.

Oenanthalidine.

Bezüglich der Einwirkung des weingeistigen Ammoniaks auf *Acrolein* bestätigt H. Schiff die Angaben von Hübner und Geuther (2). Da Er weder mit Jodäthyl, noch mit Aldehyden Substitutionsproducte erhalten konnte, und nach Hübner und Geuther die Acroleinbase auch bei Einwirkung von Ammoniak auf die Verbindung von

Acroleinderivate.

(1) Jahresber. f. 1864, 415. — (2) Jahresber. f. 1860, 305.



Acrolein-  
derivate.

Acrolein mit Salzsäure (nach Schiff Allylidenchlorhydrin  $\text{C}_3\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}\right\}$ ) entsteht, hält Er sie für die tertiäre Base

Diallylidendioxyallylamin  $\text{N}_2\left\{\begin{smallmatrix} 2(\text{C}_3\text{H}_4\cdot\text{OH}) \\ \text{C}_3\text{H}_4 \\ \text{C}_3\text{H}_4 \end{smallmatrix}\right\}$ . Die Ersetzung

des Hydroxyls durch Jod gelang nicht. Er erhielt nur harzige, mit Jod gemengte Massen. Die frisch bereitete noch feuchte Base absorbiert schweflige Säure und verwandelt sich in orangegelbes Sulfit (1).

Thialdine.  
Acrothialdin.

H. Schiff untersuchte auch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die *Aldehydammoniake*. — Ein Kolben mit mäßig concentrirtem, mit Schwefelwasserstoff übersättigtem farblosem wässerigem Schwefelammonium wird mittelst schwarzen Caoutchouc's beweglich mit einem Rückflusssapparat verbunden. Man setzt den Kolben in Eiswasser und läßt durch das Schlangenrohr des Condensators kleine Mengen möglichst frischen Acroleins zufließen, während man den Inhalt des Kolbens in drehende Bewegung versetzt. Jeder Acroleinzusatz bewirkt unter Temperaturerhöhung die Bildung einer weissen Masse. Man giebt nur so viel Acrolein zu, daß jedenfalls am Ende der Operation noch überschüssiges Schwefelammonium vorhanden ist. Die weisse Masse wird zerstoßen und mit neuem Schwefelammonium von beigemengtem Schwefel befreit, mit ammoniakalischem Wasser, dann mit Weingeist und zuletzt mit etwas Aether gewaschen. Man erhält so weisse campherartige, undeutlich krystallinische Stücke, zwischen den Zähnen knirschend, fast ohne Geschmack und von schwach knoblauchartigem Geruch, ungefähr vom spec. Gew. des Wassers. Das so erhaltene *Acrothialdin*  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NS}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , ist ein indifferenten Körper, unlöslich in Wasser, wird von Alkohol, Aether, Benzin und Chloro-

(1) Claus, Jahresber. f. 1862, 247.

form kaum angegriffen. Am Löslichsten ist es in Schwefelkohlenstoff; aber auch hierin löst sich nur wenig und die Lösung giebt beim Verdunsten glasartige farblose Stücke  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NS}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , wie auch die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NS}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  über Schwefelsäure  $2\text{H}_2\text{O}$  verliert. Die Verbindung mit 3 Mol. Wasser erleidet auch bei  $100^\circ$  keinen Wasserverlust; erhitzt man auf  $120$  bis  $140^\circ$  im Kohlensäurestrom, so entweicht Wasser und Schwefelwasserstoff, unter Hinterlassung eines gelben amorphen Rückstandes. Acrothialdin ist auch in Säuren nur sehr wenig löslich; verdünnte Salzsäure löst kaum 1 pC. Die Lösung wird durch Platinchlorid und Quecksilberchlorid gefällt. Der Quecksilberniederschlag ist weiß, färbt sich aber bald gelb. Auch der Platinniederschlag ist sehr veränderlich. — Erwärmt man Acrothialdin mit concentrirter Salzsäure, so zersetzt es sich wie Acrolammoniak. Auch bei längerem Kochen mit Wasser erfolgt Zersetzung. Freies Acrolein konnte nicht bemerkt werden, aber es entwickelte sich ein unangenehm riechender Dampf. Mit einer alkalischen Lösung von Bleioxyd bildet sich beim Erhitzen Schwefelblei. Rauchende Salpetersäure zersetzt das Acrothialdin mit explosionsartiger Einwirkung, auch concentrirte Säure verwandelt unter sehr energischer Einwirkung allen Schwefel in Schwefelsäure. Das Acrothialdin bildet sich aus dem Acrylaldehyd nach der Gleichung :



Wird reines, bei  $151^\circ$  siedendes und frisch in einer Kohlensäureatmosphäre rectificirtes *Oenanthol* mittelst einer Pipette über etwa 10 bis 15 Volume ziemlich concentrirten farblosen Schwefelammoniums geschichtet, so wird an der Berührungsfläche sogleich Wasserausscheidung beobachtet. Man verschließt nun das dickwandige Gefäß und schüttelt : es tritt Wärmeentwicklung ein und das *Oenanthol* ist bald fast gänzlich umgewandelt. Nach dem Abkühlen fügt man wenig concentrirten Ammoniaks zu, sättigt mit Schwefelwasserstoff und läßt einige Tage stehen. Die ab-

*Oenanthothialdin.*

Oenanthothialdin.

gehobene ölige Schicht wird mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und von Schwefelwasserstoff mit Kohlensäure befreit. Die reine Verbindung verwandelt sich mit verdünnter Salzsäure geschüttelt innerhalb 12 Stunden in eine weiße Krystallmasse, während sonst eine mehr oder weniger teigige Masse entsteht. Das *Oenanthothialdin*,  $C_{21}H_{43}NS_2$ , ist ein farbloses Oel von 0,896 spec. Gew. bei  $24^\circ$ , riecht eigenthümlich fade und lauchartig, ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, nicht ohne Zersetzung destillirbar, ohne Reaction auf Lackmus. An der Luft scheint es sich nicht wesentlich zu verändern. Es hat ausgesprochen basische Eigenschaften; mit einzelnen Säuren bildet es nur flüssige oder halbfeste Verbindungen, z. B. mit Salpetersäure und Phosphorsäure. Beim obenerwähnten Schütteln mit Salzsäure bildet sich das *Chlorhydrat*  $C_{21}H_{43}NS_2 \cdot HCl$ ; es ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus Weingeist in langen farblosen Nadeln, die leicht schmelzen und dann krystallinisch erstarren. Das *Sulfat*  $(C_{21}H_{43}NS_2)_2 \cdot SO_4H_2$  wird ebenso als weiße Krystallmasse erhalten, die sich mit warmer Chlorbaryumlösung in Baryumsulfat und Oenanthothialdinchlorhydrat umsetzt (1). — Platinchlorid

(1) Schiff beabsichtigte, die Thialdine durch Einwirkung von Ammoniak auf die geschwefelten Aldehyde darzustellen, fand aber, daß die aus Valeral, Benzaldehyd und Oenanthol mittelst Schwefelwasserstoff erhaltenen Schwefelkörper von Ammoniak nicht verändert werden, sich nicht mit den alkalischen Bisulfiten verbinden und überhaupt nicht mehr die Eigenschaften der Aldehyde besitzen. — Die Einwirkung des Oenanthols auf Schwefelwasserstoff geht sehr langsam vor sich, etwas schneller, wenn man durch Auflösen von 1 pC. Phosphorchlorid etwas  $C_7H_9Cl_3$  erzeugt. Da sich bei nachheriger Einwirkung des Schwefelwasserstoffs keine Salzsäure entbindet, so ist zu vermuthen, daß sich das Chlorid stets zersetzt und die Salzsäure neues Oenanthol in Chlorid verwandelt. — Man erhält aus dem Product durch Rectification ein Destillat zwischen  $200$  bis  $250^\circ$  von 0,875 spec. Gewicht bei  $23^\circ$ : ein aldehydisches Sulfinoxyd  $S\left\{\begin{smallmatrix} C_7H_{14} \\ C_7H_{14} \end{smallmatrix}\right\}O$ . Eine nicht sehr abweichende Zusammensetzung zeigt das Destillat von  $250$  bis  $270^\circ$ , eine größere Abweichung der von  $270$  bis  $300^\circ$  übergelende Antheil.

bewirkt Zersetzung. Läßt man einige Tropfen des Thialdins auf gepulvertes Silbernitrat fallen, so erfolgt Deflagration. Es entwickelt sich Oenanthol und der Rückstand besteht aus Schwefelsilber. Mehr oder weniger erhitzt sich das Thialdin auch mit dem Nitrat, dem Chlorid und dem gelben Oxyd des Quecksilbers und mit Bleisuperoxyd. — Erhitzt man die Base mit saurem schwefl. Natron, so erhält man unter Schwefelabscheidung *Natriumönantholbisulfit*. Beim Erhitzen auf 110° mit wässriger schwefliger Säure entstehen unter Schwefelabscheidung schwefl. und schwefels. Ammoniak und Oenanthol. Außerdem bildet sich noch *Diseptenoxysulfid* (1) bei beiden Behandlungen, welches mittelst Aether vom Oenantholbisulfit getrennt werden kann. Beim Erhitzen mit ammoniakalischem Wasser in zugeschmolzenen Röhren bildet sich Schwefelammonium, Oenanthol und Diseptenoxysulfid. — Mit Jodwasserstoff verbindet sich die Base in der Kälte zu einem krystallinischen Jodhydrat. Beim Erwärmen mit concentrirtem wässrigem Jodwasserstoff erfolgt zuerst Abscheidung von Jod, das jedoch wieder aufgenommen wird, während Schwefel sich abscheidet. Eine Lösung von Jod in Jodwasserstoff bewirkt sogleich Schwefelabscheidung. Das dickflüssige Product, mit Jodkaliumlösung, dann mit Salzsäure und endlich mit Kali gewaschen, ist ein braunes Oel, wahrscheinlich  $C_{31}H_{40}JN$ , das auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure reichlich Jod abscheidet, aber keine basischen Eigenschaften hat. — Aldehyde wirken bei 100° nicht auf das Oenanthothialdin ein. Mit Oenanthol auf 160° erhitzt erfolgt Zersetzung, unter Bildung von Oenanthoxaldinen und Diseptenoxysulfid. — Jodäthyl vereinigt sich in gelinder Wärme mit dem Thialdin zu einer nicht krystallisirenden Verbindung; erhitzt man mit Jodäthyl auf 100°, so erfolgt Jodabscheidung und Zersetzung. Erhitzt man längere Zeit

Oenanthothialdin.

(1) Siehe die Note S. 724.

Oenanthothialdin.

mit Jodmethyl auf  $110^{\circ}$ , so bemerkt man beim Oeffnen starken Mercaptangeruch; doch gelang es nicht, Mercaptan oder Schwefeläthyl aus der braunen Masse zu erhalten. — Mit Anilin mischt es sich in jedem Verhältniß ohne Erwärmung. Bei mittlerer Temperatur entwickelt das Gemisch sehr langsam Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Erhitzt man 1 Mol. Oenanthothialdin mit 2 Mol. wasserhaltigem rectificirtem Anilin, so entsteht *Diseptendiphenamin*  $N_2 \left\{ \begin{smallmatrix} 2 C_7H_5 \\ 2 C_6H_5 \end{smallmatrix} \right.$  und auf Kosten des Wassers etwas Diseptenoxysulfid. Bei Anwendung von überschüssigem wasserfreiem Anilin bildet sich nur Diseptendiphenamin, ist dagegen Oenanthothialdin im Ueberschuß, so bildet sich neben Diseptendiphenamin noch ein bei etwa  $100^{\circ}$  siedender, wie die Base selbst riechender Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Rubien's *Septin*  $C_7H_{12}$  (1). — Mit Phosphorchlorid tritt schwache Erwärmung ein; vermeidet man dieselbe, so löst sich allmählig etwa ein gleiches Gewicht Phosphorchlorid, ohne daß sich Salzsäure entwickelte. Die Flüssigkeit wird ölig, gelb, ohne sich jedoch beim Stehen weiter zu verändern. Versetzt man dann allmählig mit kleinen Wassermengen, so tritt Erhitzung und Entwicklung von Salzsäure ein, unter Bildung von phosphors. Oenanthothialdin, dem geringe Mengen eines kohlenstoffreicheren und schwefelärmeren Körpers beigemischt sind.

Valerothialdin.

Schiff stellte auch das von Beilsenhirtz (2) und von Parkinson (3) durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Valeralammoniak erhaltene *Valerothialdin*  $C_{15}H_{31}NS_2$  durch Einwirkung von überschüssigem, gesättigtem, farblosem Schwefelammonium auf Valeraldehyd dar. Die Base ist dickflüssiger als Oenanthothialdin, und wird, Beilsenhirtz's Angabe entgegen, bei der Destillation

(1) Jahresber. f. 1866, 533. — (2) Jahresber. f. 1854, 496. —  
(3) Ebendaselbst.

etwas zersetzt. — Auch hier wird durch Platinchlorid sehr leicht Valeral zurückgebildet. Bei der Einwirkung von gepulvertem Silbernitrat erfolgt ebenfalls energische Reaction, welche das Valeral zu Valeriansäure oxydirt. Bei dem Erhitzen mit verdünnter wässriger schwefliger Säure bildet sich Valeral neben geschwefelten Valeralderivaten und Oxyvaleraldinen. Mit Anilin bildet sich hauptsächlich Diquintendiphenamin  $N_2 \begin{Bmatrix} 2 C_6H_{10} \\ 2 C_6H_5 \end{Bmatrix}$ . Valerothialdin verbindet sich mit Jodäthyl zu einer nicht krystallisirten Jodverbindung. Bei 100° erfolgt Abscheidung von Jod. Oenanthol ist auf Valerothialdin ohne Einwirkung.

Valerothialdin.

Auch das *Thiacetonin* kann direct durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Aceton erhalten werden. Es scheidet sich meistens in öliger Form ab und muß nach Städeler's (1) Vorschrift gereinigt werden. Einige Male schied sich zuerst ein Oel ab, welchem nach etwa 14 Tagen eine ziemlich reichliche Krystallisation folgte.

Schiff gelangt durch theoretische Schlüsse zu der Formel  $N \begin{Bmatrix} C_n H_m . SH \\ C_n H_{m-1} \\ C_n H_m . SH \end{Bmatrix}$  für die von den Aldehyden  $C_n H_m O$

abgeleiteten Thialdine. Die Bildung der Thialdine scheint eine allgemeine Reaction der Aldehyde zu sein, doch nicht unbedingt charakteristisch für dieselben, da das Thiacetonin

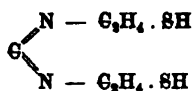
$N \begin{Bmatrix} C_3 H_6 . SH \\ C_3 H_5 \\ C_3 H_6 . SH \end{Bmatrix}$  ein von dem Aceton abgeleitetes Thialdin

repräsentirt. Die allgemeine Formel deutet an, daß die Ersetzung des Schwefels durch Sauerstoff zu Oxyaldinen führt.

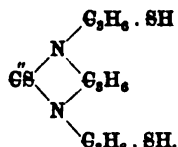
An die Thialdine schliessen sich die unter Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff entstehenden Körper an : Carbothialdin, dessen Constitution vielleicht durch

Carbothialdin.

(1) Jahresber. f. 1859, 352.

Carbothi-  
aldine.

ausgedrückt ist, und Carbothiacetonin (1), vielleicht :



Auch das *Oenanthol* bildet mit Ammoniak und Schwefelkohlenstoff farblose Prismen eines ähnlichen Körpers, welchem der Schwefel mit Leichtigkeit unter Rückbildung von *Oenanthol* entzogen werden kann. — Im Allgemeinen sind die bei Zerstörung der Thialdine durch trockene Destillation entstehenden Producte dieselben, wie bei Zerstörung der entsprechenden Oxyaldine.

Aldehydin.

A. Baeyer (2) erhielt durch Erhitzen von Aldehydammoniak mit Harnstoff eine neue, *Aldehydin* genannte flüchtige Base. E. Ador und A. Baeyer (3) haben diese nun näher untersucht und gefunden, daß die Ausbeute beträchtlicher ist, wenn man Aldehydammoniak mit Harnstoff und essigs. Ammoniak auf 120 bis 130° erhitzt. Es geht dabei neben einer wässerigen Flüssigkeit ein Oel über, das bei 175° siedet und die Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$  besitzt. Das Aldehydin ist leichter als Wasser, löst sich darin wenig und besitzt einen starken betäubenden Geruch nach Coniin. Ein Versuch, es mittelst Natriumamalgam durch Wasserstoffeinführung in Coniin zu verwandeln, gelang nicht. Es giebt mit Salzsäure ein sehr leicht lösliches, in Nadeln krystallisirendes Salz, mit Platinchlorid verharzt es sich; Ferridcyankalium und salpeters. Quecksilber (sic) geben

(1) Vgl. E. Mulder im Jahresber. f. 1867, 397 und in diesem Ber. S. 650. — (2) Vorläuf. Mitth. Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 94; Chem. Centr. 1868, 478. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 189; Zeitschr. Chem. 1868, 724; Chem. Centr. 1868, 1072.

einen krystallinischen Niederschlag. Es entsteht aus dem Aldehydin. Aldehydammoniak nach der Gleichung :



Das Aldehydin ist nach den Versuchen von L. Hermann nur ein schwaches Gift und wirkt narcotisch auf das Centralsystem.

Ad. Wurtz, welcher das Cholin zuerst (1) aus salzs. Aethylenoxyd und Trimethylamin synthetisch darstellte, hat jetzt (2) diese Base durch directe Einwirkung von Aethylenoxyd auf wässriges Trimethylamin erhalten, und seine Identität mit dem aus dem Gehirn dargestellten Cholin (3) bestimmt nachgewiesen. Wie Strecker (4) mitgetheilt hat, entsteht bei dem Einleiten von Trimethylamin in salzs. Aethylenoxyd zunächst salzs. Trimethylamin (und vermuthlich Aethylenoxyd) und diese wirken beim Erhitzen in verschlossenen Röhren gegenseitig auf einander und bilden so salzs. Cholin (Trimethyloxäthylammoniumchlorid). Läßt man eine wässrige Mischung von Aethylenoxyd und Trimethylamin 24 Stunden stehen, so ist der Geruch nach Methylamin verschwunden, und durch Sättigen mit Salzsäure und Fällen mit Goldchlorid erhielt Wurtz das charakteristische Cholin-Goldchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}\text{OCl} \cdot \text{AuCl}_3$ . Wurtz überzeugte sich ferner, daß das synthetisch dargestellte Cholin beim Erhitzen mit Jodwasserstoff in das von Baeyer (5) beschriebene Trimethyljodäthylammoniumjodid  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NJ}_2$  übergeht. Das freie Cholin läßt sich in verdünnter Lösung unzersetzt kochen, in concentrirter Lösung,

(1) Jahresber. f. 1867, 492. — (2) Compt. rend. LXVI, 772; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 197; Zeitschr. Chem. 1868, 422; Chem. Centr. 1868, 481; J. pr. Chem. CV, 409; Instit. 1868, 147. — (3) Wir behalten die Bezeichnung Cholin für diese Base bei, da das zuerst beschriebene *Neurin* (Jahresber. f. 1865, 648) ein Gemenge zweier Basen war, von denen nur die eine mit Cholin identisch ist. — (4) Zeitschr. Chem. 1868, 219. — (5) Jahresber. f. 1866, 417.



Cholin. namentlich beim völligen Verdampfen, wird es in Trimethylamin und Aethylenalkohol zerlegt :



Vielleicht tritt hierbei etwas Aethylenoxyd auf; denn zuletzt destillirte über 200° eine kleine Menge einer Flüssigkeit über, welche aus Polyäthylenglykolen zu bestehen schien, die sich bekanntlich durch Einwirkung von Aethylenoxyd auf Aethylenalkohol bilden. Ferner fand sich im Destillat etwas Cholin vor, welches vermuthlich aus Aethylenoxyd und Trimethylamin neu gebildet war.

Lecithin. C. Diakonow (1) hat das *Lecithin* (2) aus Eidotter isolirt, indem Er Eidotter erst mit Aether auszog, den Rückstand mit Wasser schüttelte und das Ungelöste mit absolutem Weingeist bei 40 bis 45° behandelte. Diese Lösung hinterließ beim Verdunsten in gelinder Wärme eine schleimige, beim Trocknen wachsartig werdende Masse, welche wiederholt mit absolutem Weingeist ausgezogen wurde. Durch Abkühlen der Lösungen in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz schied sich das Lecithin als wachsartige gelblichweiße, sehr hygroscopische Masse aus, die in Weingeist und in Aether löslich ist, in Wasser aber nur kleisterartig aufquillt. Durch Kochen mit Barytwasser zerlegt es sich in sich abscheidenden Stearinsäure. Baryt, eine Lösung von Glycerinphosphorsäure. Baryt und Cholin (Neurin). Diakonow betrachtet deshalb das Lecithin als eine *salzartige* Verbindung von Distearylglycerylphosphorsäure mit Cholin, und da die hiernach berechnete Zusammensetzung namentlich im Kohlenstoffgehalt nicht genau mit der Analyse übereinstimmt, so nimmt er noch 1 Mol. (? aq.) Wasser darin an, und giebt somit für das Lecithin die Formel  $C_{44}H_{90}NP_2O_8 + aq.$  Diako-

(1) Centralbl. f. d. med. Wiss. 1868, 2, 484; Chem. Centr. 1868, 140, 515; Bull. soc. chim. [2] X, 806. — (2) Vgl. Gobley, Jahresber. f. 1851, 589.

now (1) fand ferner, daß das Lecithin des Gehirns mit dem obigen genau übereinstimmt, namentlich bei der Zerlegung mit Baryt Stearinsäure, Glycerinphosphorsäure und Cholin liefert. Lecithin.

Diakonow hat hiernach die Ansicht ausgesprochen, daß das *Protagon* Liebreich's (2) ein Gemenge von *Lecithin* und *Cerebrin* sein möchte, indem es hinsichtlich seiner Zusammensetzung zwischen beiden stehe. Der bei der Zersetzung des Protagon mit Säuren entstehende Zucker (3) weise ferner auf *Cerebrin*, da nur dieses, nicht das *Lecithin* ein Glucosid sei.

A. Strecker (4) hat gefunden, daß das *Lecithin* keine salzartige Verbindung von Cholin ist, sondern selbst noch die Eigenschaften einer *Base* zeigt. Er behandelte Eidotter mit einer Mischung von Aether und Weingeist, destillirte bei gelinder Wärme den Aether größtentheils ab und vermischte die von ausgeschiedenen Fetten abfiltrirte Lösung mit einer weingeistigen, salzsäurehaltigen Lösung von Platinchlorid. Der hierbei in gelblich-weißen Flocken sehr reichlich sich abscheidende Niederschlag backt beim Schütteln zusammen, so daß man die Flüssigkeit von ihm abgießen kann. Er ist ein Platindoppelsalz des *Lecithins*, löslich in Aether (5), Chloroform, Benzol und

(1) Centralbl. f. d. med. Wiss. 1868, 97; Chem. Centr. 1868, 169. —

(2) Jahresber. f. 1865, 647. — (3) Jahresber. f. 1867, 808. — (4) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 77; Zeitschr. Chem. 1868, 437; Chem. Centr. 1868, 516; Bull. soc. chim. [2] XI, 258. — (5) Die Angabe von Hoppe-Seyler (Med.-chem. Unters. III, 411), daß beim Auflösen des ersten Niederschlags in Aether ein nicht unbedeutender Theil desselben ungelöst zurückbleibe, habe ich nie beobachtet. Es ist aber leicht verständlich, daß wenn man durch zu starkes Erwärmen einen Theil des *Lecithins* zersetzt hat, Cholinplatinchlorid zurückbleiben muß. Ich habe stets, auch bei Fällung von 50 Grm. Platindoppelsalz, nur so kleine Spuren ungelöst erhalten, daß sie sich von dem Papier nicht abnehmen ließen. Die Angabe, daß das *Lecithin* zum großen Theil durch Fällung mit Platinchlorid zerlegt werde, widerspricht durchaus meinen Erfahrungen. A. S.

**Lecithin.** Schwefelkohlenstoff, aus welchen Lösungen er durch Weingeist wieder gefällt wird.

Auch durch eine Auflösung von Chlorcadmium in Weingeist wird das Lecithin aus dem ätherweingeistigen Auszug des Eidotters gefällt. Damit sich nicht freies Chlorcadmium beimenge, muß der Aether ziemlich durch Erwärmen entfernt werden. Der Niederschlag ist in Aether und Weingeist unlöslich und läßt sich daher durch Auswaschen leicht von Fett befreien. In salzsäurehaltigem Weingeist löst er sich auf. Leitet man in letztere Lösung (oder in die ätherische Lösung des Platindoppelsalzes) Schwefelwasserstoff, so werden die Metalle ausgefällt und man erhält Lösungen von *salzs. Lecithin*, die beim Verdunsten eine wachsartige Masse hinterlassen. Man kann die Salzsäure der weingeistig-ätherischen Lösung durch Schütteln mit Silberoxyd entziehen, doch löst sich dann Silber auf, welches wieder durch Schwefelwasserstoff ausgefällt werden muß, um das Lecithin in freiem Zustand zu erhalten.

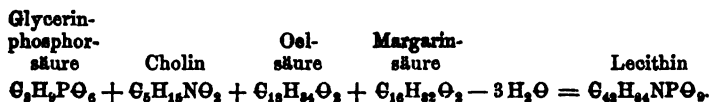
Das Lecithin ist in freiem Zustande, aber auch in seinen Verbindungen leicht veränderlich; beim langen Stehen der Aetherlösung des Lecithinplatinchlorids scheidet sich allmählig etwas Cholinplatinchlorid ab, doch erfolgt diese Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur äußerst langsam. Die weingeistige Lösung von *salzs. Lecithin* scheidet allmählig einen fettartigen Körper in Oeltropfen ab. Rasch erfolgt die Zersetzung beim Kochen mit starken Basen, z. B. mit Barytwasser. Eine weingeistige Lösung von *salzs. Lecithin* scheidet beim Eintröpfeln in kochendes Barytwasser ein schmieriges Barytsalz ab, das aus Barytsalzen von fetten Säuren und Oelsäure [zugleich auch von Glycerinphosphorsäure (1)] besteht. Die abfiltrirte

(1) Der glycerinphosphors. Baryt wird aus seiner wässerigen Lösung durch überschüssiges Barytwasser als basisches Salz größtentheils gefällt.

Lösung gab nach dem Ausfällen des Barythydrats mit Kohlensäure und Eindampfen bei der Behandlung mit Weingeist einen Rückstand von *glycerinphosphors. Baryt*, während die Lösung durch Fällen mit Platinchlorid einen reichlichen Niederschlag gab, der als *Cholin-Platinchlorid* durch die Analyse und Eigenschaften erkannt wurde. Lecithin.

Die unlöslichen Barytsalze schieden bei der Zersetzung mit Salzsäure fette Säuren und Oelsäure (1) ab, während Glycerinphosphorsäure in Lösung überging. Die für sich auf die bekannte Weise dargestellte Oelsäure zeigte die charakteristischen Eigenschaften derselben und wurde überdiess der Barytgehalt ihres Barytsalzes mit dem des ölsäuren Baryts übereinstimmend gefunden. Die festen Säuren sind nach der Angabe von Strecker ein Gemenge, worin besonders *Margarinsäure* (Palmitinsäure) vorherrscht. Er fand den Schmelzpunkt der Mischung bei 56°, 7. Der geringen Menge halber gelang ihm eine Trennung derselben nach dem Verfahren von Heintz (2) nicht. Strecker bemerkt hiernach, daß es nicht *ein* Lecithin giebt, sondern *viele*, welche die verschiedenen Fettsäureradiale und das Radical der Oelsäure (oder Oelsäuren) enthalten können.

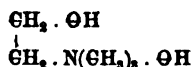
Die Analyse des Platinniederschlags gab annähernd der Formel  $C_{43}H_{83}NP\Theta_8Cl + PtCl_3$  entsprechende Resultate, und auch die Analyse der Cadmiumverbindung (nach Abzug des Chlorcadmiums) stimmt nahezu mit den aus der Formel  $C_{43}H_{84}NP\Theta_8$  berechneten Werthen überein, welche sich aus den Spaltungsproducten in folgender Weise ableitet :



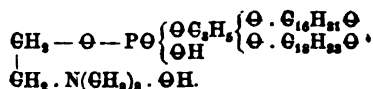
(1) Diakonow (Chem. Centr. 1868, 516) hat später, wie Gobley schon längst, auch das Auftreten von Oelsäure bei der Zersetzung des Lecithins beobachtet. — (2) Jahresber. f. 1851, 639.

Lecithin.

Strecker nimmt hierbei an, daß das Cholin, welches einerseits ein Alkohol, andererseits eine Base ist, wie es das Schema :



zeigt, durch seine Alkoholseite mit der Glycerinphosphorsäure verbunden sei, die ihrerseits wieder die Radicale der fetten Säuren enthalte, und giebt *beispielsweise* folgende Structurformel eines Lecithins :



Diesem Schema zufolge sollte das Lecithin zugleich als Säure functioniren können. In der That gab die alkoholische Lösung des Lecithins mit weingeistiger Kalilauge einen weißen Niederschlag. Diakonow, der diese Fällung auch beobachtete, glaubt, daß hierbei Cholin ausgetreten sei.

Anilin.

Nach Chevrier (1) erfolgt die schon von H. Schiff (2) beobachtete Reaction zwischen Phosphorsulfochlorid und Anilin, unter heftiger Wärmeentwicklung, zwischen 1 Mol. des ersteren und 6 Mol. Anilin. Das Product hat Butterconsistenz, ist leicht schmelzbar, geruchlos und hinterläßt bei der Behandlung mit Wasser, welches salzs. Anilin aufnimmt, das *Triphenylsulfotriphosphamid*,  $\text{N}_3, \text{P}_3, (\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{H}_3$ , als harten brüchigen gelben Körper vom Aussehen des Colophoniums und dem spec. Gewicht 1,34. Dasselbe schmilzt bei  $78^\circ$ , beginnt bei  $200^\circ$  sich unter Entwicklung von Anilin zu zersetzen und ist mit rufsender Flamme verbrennlich. Von Wasser wird es selbst in der Siedehitze weder gelöst noch angegriffen, von Alkohol aber besonders in der Wärme leicht gelöst. Rauchende Salpetersäure

(1) In der S. 191 angeführten Notiz. — (2) Jahresber. f. 1857, 99.

oxydirt es mit Heftigkeit unter Bildung von Schwefelsäure, Phosphorsäure und Pikrinsäure.

C. Lesimple (1) hat über einige Substitutionspro- Bichloranilin.  
ducte des Anilins Mittheilungen gemacht. *Bichloranilin* (2),  $C_6H_5Cl_2N$ , aus Bichlornitrobenzol durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure gebildet, krystallisirt in kleinen prismatischen Nadeln, schmilzt bei  $50^\circ$  und siedet bei  $250^\circ$  fast unzersetzt. In Weingeist oder Aether ist es sehr leicht löslich. Mit Schwefelsäure und Salpetersäure übergossen färbt es sich roth. Von den Salzen dieser Base wird angegeben, daß das salzs. Salz in Nadeln krystallisirt, das schwefels. Salz, durch Auflösen der Base in concentrirter Schwefelsäure bereitet, Krystallschuppen bildet; ebenso krystallisirt das salpeters. Salz. Es läßt sich hiernach nicht entscheiden, ob obiges Bichloranilin identisch ist mit den früher von Hofmann, sowie von Griess (3) erhaltenen isomeren Basen.

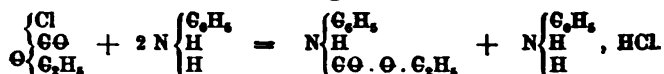
*Tetrachloranilin*,  $C_6H_3Cl_4N$ , aus Tetrachlornitrobenzol Tetrachloranilin.  
mit Zinn und Salzsäure erhalten, bildet äußerst feine, voluminöse weißse Nadeln, die am Licht sich röthen. Es schmilzt bei  $90^\circ$ . In Wasser ist es unlöslich, in heißem Weingeist, Aether und Benzol ziemlich löslich. Starke Mineralsäuren lösen es auf, lassen aber auf Zusatz von Wasser es wieder fallen. Es ist geruchlos. Mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure färbt es sich grasgrün.

Th. Wilm und G. Wischin (4) ließen zu 2 Mol. Carbanilid-  
säureäther.  
Anilin in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler tropfenweise 1 Mol. Phosgenäther fließen, wobei das Ganze kry-

(1) J. pr. Chem. CIII, 369 u. 376; Zeitschr. Chem. 1868, 226, 227; Bull. soc. chim. [2] X, 266. — (2) Jungfleisch erwähnt (in der S. 342 angeführten Abhandlung) ebenfalls kurz dieser Base, deren Schmelzpunkt zu  $50^\circ$  und deren Siedepunkt bei  $251^\circ$  angegeben wird. — (3) Jahresber. f. 1862, 337. — (4) Chem. Soc. J. [2] VI, 192; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 157; Chem. Centr. 1868, 665; Bull. soc. chim. [2] XI, 252.

Carbanilid-  
säureäther.

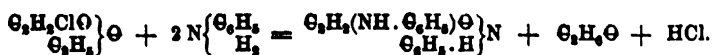
stallinisch erstarrte. Es wurde noch im Wasserbad erwärmt, zur Entfernung von überschüssigem Anilin mit salzsäurehaltigem Wasser übergossen und mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen; man erhielt Krystalle von *Carbanilidsäureäther* nach der Gleichung:



Die Verbindung wird zur Reinigung entweder mit vielem Wasser ausgekocht und rasch filtrirt, oder besser nach dem Trocknen direct abdestillirt. Sie ist fast unlöslich in kaltem, etwas löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, geht mit den Wasserdämpfen reichlich über, schmilzt bei 51°,5 bis 52°, ist unzersetzt flüchtig und siedet bei 237 bis 238°. Die Säure läßt sich daraus nicht darstellen. Mit Barytwasser und mit Jodwasserstoff zersetzt sich die Verbindung. Sie ist der Anthranilsäure, resp. deren Aether nur isomer und verhält sich den Urethanen analog, dagegen wahrscheinlich identisch mit dem Körper, den Hofmann (1) aus Carbanil oder Anilocyansäure mit Alkohol erhielt. Mit Kalilauge bildet sich zuerst Alkohol, Kohlensäure und Anilin, letzteres wirkt auf den unzersetzten Theil ein und bildet *Diphenylharnstoff*, der auf diese Weise leicht rein erhalten werden kann. Er unterscheidet sich von Hofmann's Carbanilid (2) nur durch den Siedepunkt von 225° statt 205° und durch geringere Löslichkeit in Alkohol. Eben so erhält man Diphenylharnstoff durch Erhitzen von Anilin und Carbanilidsäureäther auf 160°. Beim Erhitzen von Ammoniak mit Carbanilidsäureäther erhält man nur Anilin und Harnstoff. Eben so wird Diphenylcarbamid durch Erhitzen von Aethylurethan mit Anilin erhalten, wobei sich wahrscheinlich zuerst Monophenylharnstoff bildet, der durch Anilin in Diphenylharnstoff verwandelt wird.

(1) Jahresber. f. 1849, 365. — (2) Jahresber. f. 1849, 856.

Erhitzt man, nach G. Wischin und Th. Wilm (1), *Anilidoacetanilid*.  
*Monochloressigäther* (1 Mol.) mit überschüssigem *Anilin* (etwa 4 Mol.) und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 130 bis 140°, so besteht der Röhreninhalt nachher aus zwei Schichten, einer wässerigen, welche salzs. Anilin enthält, und einer dunkelen öligen, welche bei längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Wird dieß Oel zur Entfernung von Anilin mit Salzsäure geschüttelt, hierauf mit viel Wasser zum Sieden erhitzt und heiß filtrirt, so setzt das Filtrat beim Erkalten weißse Krystallnadeln ab. Diese sind in kaltem Wasser kaum löslich und schmelzen bei 107°. Sie haben die Zusammensetzung  $C_{14}H_{14}N_2O$  und stellen das Anilid der Anilidoessigsäure, das *Anilidoacetanilid*,  $C_6H_5(NH.C_6H_5O)_2N$ , vor. Dieses bildet sich nach der Gleichung :



Die Benzoylsulfanilsäure erhielten A. Engelhardt und P. Latschinoff (2) durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf *Benzanilid* : *Benzoylsulfanilsäure*.



sowie durch Einwirkung des Benzoylchlorids auf *Sulfanilsäure* und deren Salze :



Zur Darstellung aus Benzanilid leitet man in einen mit Schnee gekühlten Kolben auf dasselbe wasserfreie Schwefelsäure, wobei eine braune zähe Masse erhalten wird. Diese wird noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, in Wasser gelöst, die filtrirte Lösung kochend mit kohlen. Baryt gesättigt, worauf beim Erkalten der in kaltem Wasser fast unlösliche *benzoylsulfanils. Baryt* als

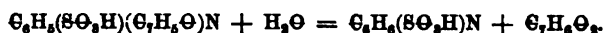
(1) Zeitschr. Chem. 1868, 74; Bull. soc. chim. [2] X, 188. —  
 (2) Zeitschr. Chem. 1868, 266; Bull. soc. chim. [2] X, 277.



Benzoylsulfanilsäure.

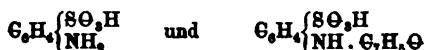
weißer Niederschlag in kleinen Schuppen und platten Nadeln sich ausscheidet. Doch erhält man so nur wenig Benzoylsulfanilsäure. Die von dem Barytsalz abfiltrirte Lösung enthält leicht lösliche, nicht krystallisirende Salze anderer Säuren. Beim Erwärmen des sulfanils. Kali's mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid geht die Reaction ganz glatt vor sich: es entwickelt sich Salzsäure und man erhält fast die theoretische Menge des benzoylsulfanils. Kali's. Das erhaltene Product wird mit Aether von Benzoylchlorid befreit und das Kalisalz aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Die freie Benzoylsulfanilsäure zersetzt sich leicht unter Bildung von Benzoëssäure, so daß sie schwierig rein darzustellen ist:



Sie ist leicht löslich in Wasser, sowie in Weingeist, unlöslich in Aether und krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen in feinen Nadeln. Durch Zersetzen des Kalisalzes mit Salzsäure wurde sie als Niederschlag in Nadeln erhalten, aber auch hier nicht völlig rein. Sie bildet sich auch beim Erwärmen von Sulfanilsäure mit Benzoylchlorid, doch erhält man so nur eine kleine Menge derselben. — Das *Kalisalz*,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{SO}_3\text{K})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{N} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , ist weiß, leichtlöslich in heißem, schwerlöslich in kaltem Wasser. Eine heiße Lösung gesteht deshalb zu einer Masse von schönen glänzenden Blättchen oder platten Nadeln. — Das *Kalksalz*,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{SO}_3\text{Ca})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{N}$ , wird durch Chlorcalcium aus dem Kalisalz als in kochendem Wasser löslicher Niederschlag erhalten. Beim Erkalten der heißen Lösung scheidet es sich in Nadeln aus. Beim Eindampfen einer wässerigen, Chlorcalcium enthaltenden Lösung scheidet sich das Salz in glänzenden wasserfreien Blättchen aus. — Das *Magnesiasalz* wird analog als weißes Pulver erhalten, schwerlöslich in kaltem Wasser, leichtlöslich in kochendem. Es scheidet sich aus der heißen Lösung beim Erkalten

in schönen glänzenden Blättchen aus. — Das *Barytsalz*,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{SO}_3\text{Ba})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ , wird als weißes Pulver gefällt, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwerlöslich in kochendem. Das aus Benzanilid und wasserfreier Schwefelsäure erhaltene Salz zeigte dieselbe Zusammensetzung. Beim Erkalten einer kochenden Lösung scheidet sich das Salz in glänzenden Blättchen, manchmal in Schuppen und platten Nadeln aus. — Das *Kupfersalz*,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{SO}_3\text{Cu})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{N}$ , scheidet sich beim Zusammenbringen einer heißen Lösung des Kalisalzes mit Kupfervitriol beim Erkalten des Gemisches in grünlichen platten Nadeln aus. — Das *Bleisalz*,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{SO}_3\text{Pb})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ , ist ein weißer, in kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslicher Niederschlag. Beim Erkalten einer heiß gesättigten Lösung krystallisiert es in glänzenden Blättchen. — Das *Silbersalz*,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{SO}_3\text{Ag})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{N}$ , ist ebenfalls ein weißer, in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslicher Niederschlag, der aus der heiß gesättigten Lösung in glänzenden Nadeln krystallisiert. — Obgleich die Verfasser vergebens versuchten, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf benzoylsulfanils. Kali ein Salz einer Dibenzoylsulfanilsäure darzustellen, lassen sie es dennoch unentschieden, ob der Sulfanilsäure und Benzoylsulfanilsäure die Formeln



oder



zukommen.

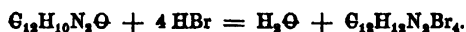
Erwärmt man, nach A. Werigo (1), *Azobenzid* mit starker Bromwasserstoffsäure, so schmilzt es zunächst; erhitzt man zum Sieden, so verschwindet es und man erhält einen Krystallbrei von kleinen weißen Nadeln. Der

Benzoylsulfanilsäure.

Azobenzid.

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 210; Bull. soc. chim. [2] X, 421.

**Azobenzid.** Körper ist in Wasser löslich und aus der Lösung scheidet Natronhydrat ein krystallinisch erstarrendes Oel ab. — Auf *Azoxybenzid* wirkt Bromwasserstoff erst bei 250° in Röhren ein. Der bräunliche Röhreninhalt beginnt bei 60° zu krystallisiren und verwandelt sich in einen festen Brei von weißen, nadelförmigen Krystallen. Druck ist nicht bemerklich beim Oeffnen. Bei Anwesenheit von überschüssigem Bromwasserstoff lösen sich die so erhaltenen Krystalle im Wasser und lassen nur eine kleine Menge eines braunen Harzes ungelöst zurtück; neutralisirt man zum größten Theil mit kohlens. Natron, so fallen die Krystalle aus der noch sauren Lösung wieder nieder. Die Krystalle lösen sich auch in Alkohol, und die durch Thierkohle entfärbte Lösung giebt mit Wasser eine starke weiße Trübung, die sich bald in den Krystallbrei verwandelt. Der Körper hat die Formel  $C_{12}H_{12}N_2Br_4$  und entsteht nach der Gleichung :



Er ist in kaltem Wasser unlöslich, beim Erwärmen damit schmilzt er zu einem farblosen Oel, wobei sich ein Theil löst, beim Erkalten scheidet er sich wieder aus; die warme Lösung reagirt neutral und giebt mit salpeters. Silberoxyd keinen Niederschlag. In Weingeist und Aether löst er sich leicht, von starker Salpetersäure wird er beim Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten tritt eine krystallinische Ausscheidung ein.

P. Alexeyeff (1) theilt im Anschluß an Seine früheren Untersuchungen (2) Folgendes mit. — Zinkstaub, unter Zusatz einer kleinen Menge Kali- oder Natronhydrat, wirkt auf eine alkoholische Lösung von *Nitrobenzol* ganz so ein, wie Natriumamalgam. — Ebenso kann sehr schnell

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 497; N. Petersb. Acad. Bull. XII, 480; Chem. Centr. 1869, 16; Bull. soc. chim. [2] XI, 159. — (2) Jahresber. f. 1864, 525; f. 1867, 508.

Azobenzid in Hydrazobenzid umgewandelt werden. Die vom überschüssigen Zinkstaub abfiltrirte Lösung setzt farblose glänzende Blättchen von Hydrazobenzid ab. — Dichlorazoxybenzid giebt bei gleicher Behandlung farblose Nadeln, wahrscheinlich Dichlorhydrazobenzid. — Wird Azobenzid trocken destillirt, so zerfällt es in Blausäure, Anilin, Benzol, Diphenyl und Kohle. — Das von Zinin (1) entdeckte, von Schmidt (2) untersuchte, leicht lösliche Reductionsproduct des Nitrazoxybenzids zeige dieselben Eigenschaften, wie Hofmann's (3)  $\beta$ Phenylendiamin, sei also vielleicht mit diesem identisch; die schwerlösliche Base, die gleichzeitig entsteht, habe möglicherweise die Formel  $C_{12}H_9(NH_2)N_2O$ . Azobenzid.

R. Schmitt und A. Cook (4) ist es gelungen, sowohl das *Orthoamidophenol* (5) als das *Amidophenol* (6) in die entsprechenden Diazoverbindungen überzuführen. — Uebergießt man die salzs. Amidophenole mit absolutem Alkohol, der mit salpetriger Säure übersättigt ist, so lösen sich dieselben mit Anfangs indigblauer Farbe auf, die später in's Braune übergeht; man kühle mit Eiswasser. Auf genügenden Zusatz von Aether entsteht milchige Trübung und allmählig erstarrt die Masse durch Ausscheidung der salzs. Diazophenole, die nach Krystallform und Löslichkeit durchaus verschieden sind. Das salzs. *Orthodiazophenol* krystallisirt in langen farblosen Nadeln und ist in Alkohol schwer löslich. Die andere Diazoverbindung bildet wohlausgebildete farblose Rhomboëder, die in Alkohol viel leichter löslich sind; letztere enthalten Krystallwasser, was sie jedoch an der Luft bald unter Trübung verlieren. Die Ueberführung der Amido- in die Diazoverbindungen Diazophenol.

(1) Jahresber. f. 1860, 409. — (2) Jahresber. f. 1861, 504. — (3) Jahresber. f. 1863, 421. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 67; Zeitschr. Chem. 1868, 480; Chem. Centr. 1869, 209; Bull. soc. chim. [2] X, 462. — (5) Jahresber. f. 1864, 423; vgl. Kekulé, Lehrbuch III, 61. — (6) Jahresber. f. 1867, 453.

**Diazopheno'.** gelingt nur bei Anwendung von Salzen, und erhält man stets die Diazokörper in Verbindung mit der betreffenden Säure. Die Abscheidung der freien Diazoverbindungen gelang nicht. — Die Verbindungen zerlegen sich schon beim Erwärmen im Wasserbade unter schwacher Verpuffung; beim Behandeln mit Alkalien entweicht Stickstoff und es treten secundäre Zersetzungsproducte auf; mit Jodwasserstoffsäure entstehen sofort unter Entbindung von Stickstoff die entsprechenden Jodphenole; beim Kochen mit concentrirter Salzsäure entweicht zwar ebenfalls Stickstoff, doch bilden sich nur harzige Producte. Leicht erhält man jedoch die Chlorphenole durch trockene Destillation der Platindoppelsalze, die beide sehr gut krystallisiren. Aus der *Orthodiazoverbindung* entsteht das von Dubois (1) beschriebene Chlorphenol; das aus der anderen Diazoverbindung erhaltene Chlorphenol war bis jetzt noch nicht bekannt. Es hat einen eigenthümlichen, angenehm aromatischen Geruch, siedet zwischen 175 bis 180° und ist eine dicke ölbartige Flüssigkeit, die nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

**Pikramin-  
säure.**

J. Stenhouse (2) untersuchte die Einwirkung der Salpetersäure auf *Pikraminsäure*, um die widersprechenden Angaben von Girard (3) und Pugh (4) einerseits und Wöhler (5) und Carey Lea (6) andererseits zu prüfen. 1 Th. Pikraminsäure, mit 3 Th. siedender Salpetersäure von 1,45 spec. Gew. übergossen, löste sich rasch und es trat sehr heftige Reaction ein. Das Gemisch wurde später erwärmt und nach 10 Minuten erkalten gelassen. Es schied sich eine große Menge von Krystallen aus, die über Schiefs-

(1) Jahresber. f. 1866, 283. — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 150; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 869; Zeitschr. Chem. 1868, 332; Chem. Centr. 1868, 783; J. pr. Chem. CIV, 256; Bull. soc. chim. [2] X, 253. — (3) Jahresber. f. 1858, 460. — (4) Jahresber. f. 1855, 534. — (5) Berzelius' Jahresber. IX, 245; Pogg. Ann. XIII, 488. — (6) Jahresber. f. 1861, 637.

baumwolle filtrirt, auf einem porösen Ziegelstein getrocknet und nach mehrmaligem Krystallisiren aus Weingeist, bei der Analyse der Formel  $C_6H_3N_4O_3$  entsprechende Werthe gaben. Die Verbindung stimmt auch in ihren physikalischen Eigenschaften mit Griefs *Diazodinitrophenol* (1)  $C_6H_3N_3(NO_2)_2O$  völlig überein. Aus der Mutterlauge wurde *Pikrinsäure* erhalten. Beide Producte bilden sich hierbei je nach den Umständen in wechselnder Menge, daher die widersprechenden früheren Angaben.

Pikramin-  
säure.

F. Gauhe (2) untersuchte die Einwirkung von nas-  
cirendem Wasserstoff auf *Dinitrophenylsäure*. Die Dinitro-  
phenylsäure stellte Er nach Kolbe durch Mischen von  
50 Grm. Phenylsäure mit 500 Grm. Wasser, Zugießen von  
275 Grm. Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. und gelindes  
Erwärmen dar. 11 Grm. dieser Säure mit 100 Grm. Was-  
ser gekocht und auf 120 Grm. Jodphosphor gegossen, lie-  
ferten einen Brei von weißen Krystallnadeln, die mit Aether-  
alkohol gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt  
die Zusammensetzung des *jodwasserstoffs*. *Diamidobenzols*  
zeigten  $(C_6H_4 \cdot 2 NH_2 + 2 JH)$ . Daraus erhielt Er durch  
Vermischen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure  
neutrales *schwefels*. *Diamidobenzol*  $(C_6H_4 \cdot 2 NH_2 + SO_4H_2)$   
in schönen rhombischen Tafeln, mit 2 Mol. Krystallwasser,  
von denen sie  $\frac{1}{4}$  unter der Luftpumpe verlieren. Durch  
Fällen des *jodwasserstoffs*. Salzes mit starker Salzsäure  
und Auswaschen hiermit erhielt Er das *chlorwasserstoffs*.  
*Salz*  $(C_6H_4 \cdot 2 NH_2 + 2 HCl)$  in weißen glänzenden Nadeln,  
jedoch nicht ganz jodfrei. Diese Salze sind wenig bestän-  
dig. Sie geben mit saurem chroms. Kali oder Eisenchlorid  
tief dunkelrothe Lösungen, die an der Luft schmutzig-  
braune Flocken abscheiden. Die freie Base konnte durch

Diamido-  
benzol.

(1) Jahresber. f. 1859, 463. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 66; J. pr. Chem. CVI, 127; Chem. Centr. 1869, 399; Zeitschr. Chem. 1869, 249; Bull. soc. chim. [2] XI, 75.

Alkalien weder auf nassem Wege, noch durch Schmelzen erhalten werden, da stets Zersetzung eintritt. Hierdurch unterscheidet sich diese Verbindung charakteristisch von den isomeren Phenylendiaminen.

Triamidophenol.

C. Heintzel (1) wiederholte die Reduction der Pikrinsäure, sowohl nach Seinem eigenen (2) als nach Lautemann's (3) Verfahren, und hält auf Grund neuer Analysen Seine frühere Behauptung, daß bei Reduction der Pikrinsäure mit Jodwasserstoffsäure nur die Nitrogruppe amidirt, die Hydroxylgruppe aber nicht angegriffen werde, daß also das Salz des *Triamidophenols*  $C_6H_3(OH)(NH_2)_3 \cdot (HJ)_3$  entstehe, gegen Gauhe (4) aufrecht. Er bemerkt hierzu, daß Gauhe sehr unreine Pikrinsäure verwendet habe, Er dagegen sehr reine, vom Schmelzpunkt  $116^\circ$ .

Pseudotoluidin.

A. Rosenstiehl (5) berichtet über *Pseudotoluidin*, eine neue, dem Toluidin isomere Base, die Er aus käuflichem Toluidin [von Coupier als Flüssigkeit in den Handel gebracht (6)] darstellte. — Dieses käufliche Toluidin siedet constant bei  $198^\circ$ , hat die procentische Zusammensetzung des Toluidins und liefert mehr rothen Farbstoff, als jedes Gemenge von Anilin und Toluidin. Kühlt man das flüssige Toluidin unter  $0^\circ$  ab und setzt einen Tropfen Wasser zu, so krystallisirt das gewöhnliche Toluidin aus; der flüssig gebliebene Theil zeigt noch den Siedepunkt von  $198^\circ$ . Der flüssige Theil wird in oxals. Salz verwandelt und dieses mit wasserfreiem Aether ausgezogen. Es bleibt reines oxals. Toluidin ungelöst, in Lösung befindet sich ein aus Aether, Alkohol und Wasser krystallisirbares *oxals*.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 111; Zeitschr. Chem. 1868, 506; Chem. Centr. 1869, 397. — (2) Jahresber. f. 1867, 626. — (3) Jahresber. f. 1862, 354. — (4) Jahresber. f. 1867, 626. — (5) Compt. rend. LXVII, 45; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 393; Bull. soc. chim. [2] X, 192; Chem. Centr. 1868, 977; Zeitschr. Chem. 1868, 557; J. pr. Chem. CVI, 446. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1866, 902.

*Pseudotoluidin*, das beim Behandeln mit Natronlauge flüssiges Pseudotoluidin liefert.

Pseudo-  
toluidin.

Das Pseudotoluidin ist, frisch über geschmolzenes Kalihydrat destillirt, farblos, färbt sich aber nach und nach an der Luft; es ist bei  $-20^{\circ}$  noch flüssig, riecht dem Toluidin ähnlich, hat ein spec. Gew. von 1,0002 (bei  $16^{\circ},3$ ) und siedet bei  $198^{\circ}$  (bei 744 MM. Druck). Die Analyse ergab die Formel  $C_7H_7N$ , welche durch die Analyse der durch Erhitzen des oxals. Salzes über  $100^{\circ}$  erhaltenen Amidverbindung  $C_{16}H_{18}N_2O_2 = C_8O_2 \left\{ \begin{array}{l} NH.C_7H_7 \\ OH.C_7H_7N \end{array} \right.$  bestätigt wurde.

Letztere krystallisirt aus kochendem Wasser in langen seideglänzenden Nadeln, die bei  $120^{\circ}$  schmelzen und durch kochende Natronlauge in Pseudotoluidin und Oxalsäure zerlegt werden. Beim Schmelzen verliert diese Amidverbindung noch 1 Mol. Wasser und giebt ein in Wasser unlösliches Amid, das bei  $240^{\circ}$  unzersetzt kocht. Es wird von kochender Natronlauge nicht zersetzt. Das flüssige Toluidin von Coupier enthält ungefähr 36 pC. Pseudotoluidin, das käufliche Anilin häufig über 20 pC. Das Pseudotoluidin scheint sowohl vom Methylanilin, als vom Benzylamin verschieden zu sein. Die Krystallform und die Löslichkeit des salzs. und oxals. Pseudotoluidins wurden mit denen der entsprechenden Anilin- und Toluidinsalze verglichen. Die Formen der salzs. Salze sind unbestimmbar; die Grundform des oxals. Pseudotoluidins bildet ein gerades, die des entsprechenden Toluidinsalzes ein schiefes rhombisches Prisma. Ihre Löslichkeit ist auf 100 Th. Wasser 129 bei  $17^{\circ},7$  für das salzs. Anilin; 37,5 bei  $15^{\circ},5$  für das salzs. Pseudotoluidin; 22,9 bei  $11^{\circ}$  für das salzs. Toluidin.

Beim Erhitzen mit Arsensäure erzeugt das Pseudotoluidin kein Roth; vermischt man es aber mit reinem krystallisirtem Toluidin, so giebt es eine reichliche Ausbeute an rothem Farbstoffe, welcher mindestens 50 pC. Rosanilinsalz enthält; während der Reaction destillirt viel



Pseudo-  
toluidin.

**Anilin** über. Wird Pseudotoluidin mit Anilin versetzt und dann mit Arsensäure behandelt, so liefert es eine reichliche Menge eines dem Fuchsin 'ähnlichen rothen Farbstoffes, der indessen von den Rosanilinsalzen durch die Löslichkeit seiner Basis in Aether und die grössere Löslichkeit seines Chlorids in Wasser abweicht. Mit chlors. Kupfer vermischt geben die Pseudotoluidinsalze auf Baumwolle ein schönes Schwarz, welches sich dem Violett nähert.

Alfraise (1) glaubt dagegen durch Versuche nachgewiesen zu haben, daß das käufliche feste Toluidin von Coupier neben Toluidin auch *Anilin* enthalte.

A. Rosenstiehl (2) theilt wiederholt die schon früher (3) angegebene Modification der Rung e'schen Reaction auf Anilin mittelst Chlorkalk und Aether mit. Wendet man hierbei statt des Anilins Pseudotoluidin an, so färbt sich das Wasser allmähig gelb und der Aether nimmt eine schwach gefärbte Base auf, deren Salze schön violettroth gefärbt sind. Decantirt man die Aetherschicht und schüttelt sie mit schwach angesäuertem Wasser, so nimmt die Farbe einer Lösung von übermangans. Kali an. Die Reaction ist sehr empfindlich und ermöglicht den Nachweis von Pseudotoluidin neben Anilin und Toluidin. Letzteres giebt mit Chlorkalk keine Reaction.

Alle Körper, welche bei Gegenwart von Schwefelsäure Chlor oder activen Sauerstoff abgeben, geben mit Anilin und mit Pseudotoluidin sehr intensiv blane Färbungen, besonders wenn die Schwefelsäure mit 1 Mol. Wasser verdünnt ist. Das Toluidin giebt mit diesen Reagentien keine Färbung. Wendet man dagegen Salpetersäure als Oxydationsmittel an, so geben umgekehrt Anilin und Pseudotoluidin bei gewöhnlicher Temperatur keine Färbung,

(1) Aus Monit. scientif. 1867, 209 in Chem. Centr. 1868, 985. —  
(2) Compt. rend. LXVII, 398; Dingl. pol. J. CXV, 57; Chem. Centr. 1868, 981; Bull. soc. chim. [2] X, 200; Zeitschr. Chem. 1868, 666; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 78. — (3) Jahresber. f. 1867, 871.

während Toluidin sich rein und intensiv blau färbt. Damit die Reaction gelinge, muß man das Toluidin in Schwefelsäurebihydrat lösen, die Lösung erkalten lassen, einige Cubikcentimeter derselben in ein trockenes Reagirrohr gießen und dann einen Tropfen Salpetersäure zusetzen. Die Färbung tritt binnen einer Secunde ein, erhält sich eine Minute lang und geht darauf in Violett und Roth über. Es lassen sich so einerseits kleine Mengen von salpeters. Salzen neben Chloriden und chlors. Salzen, andererseits kleine Mengen von Toluidin nachweisen. In einem Gemenge, z. B. in käuflichem Anilin, entsteht jedoch hierbei nicht Blau, sondern eine nach der Menge des Toluidins vom Blutroth bis zum Violettblau variirende Färbung. Doch sind hierbei alle Chlorverbindungen fern zu halten, da schon eine Spur derselben hinreicht, um Anilin bei Gegenwart von Salpetersäure blau zu färben.

Pseudo-  
toluidin.

---

W. Skey (1) beobachtete die Bildung von Schwefelcyanodoppelverbindungen, in Form von Niederschlägen, beim Zusammenbringen von sauren Lösungen der Alkaloide mit Lösungen von Metallsalzen, bei Gegenwart von Schwefelcyanwasserstoffsäure. Am besten werden hierzu Lösungen von Metallsalzen und Alkaloiden von solchem Gehalt angewendet, daß jede einzelne für sich durch Schwefelcyanwasserstoff nicht gefällt wird. Im Allgemeinen sind diese Niederschläge unlöslich in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich, leicht in Alkohol; sie werden durch Salzsäure oder Schwefelsäure nur wenig angegriffen, durch Alkalien dagegen zersetzt.

Pflanzen-  
basen.

(1) Chem. News XVII, 150, 184; Zeitschr. Chem. 1868, 588.

Pflanzen-  
basen.

. Von den Verbindungen sind folgende erwähnt :

- Schwefelcyan - Strychnin - Zink*, gelatinös, erstarrt zu nadelförmigen Krystallen; *Quecksilber*, krystallinisch, in Cyankalium löslich; *Platin*, dunkelblauroth, krystallinisch.
- „ *Chinin - Zink*, fest; *Platin*, gelb, krystallinisch; *Gold*, körnig; *Eisen*, plastisch; *Wolfram*, gelblich gelatinös.
- „ *Nicotin - Zink*, krystallinisch; *Quecksilber*, Zinn, Oel; *Molybdän*, purpurrothes Oel; *Platin*, dunkelroth, krystallinisch; *Eisen*, Oel, im durchscheinenden Lichte blutroth, im reflectirten grün; *Chrom*, halbste purpurrothe Masse. (Die übrigen Alkaloide liefern flockige oder gelatinöse Niederschläge.)
- „ *Atropin - Zink* und *Quecksilber*, Oele; Zinn, halbfest; *Molybdän*, dunkelrothes Oel; *Gold*, rothe Oeltropfen.
- „ *Morphin - Zink* und Zinn, amorph; *Quecksilber*, Oel; *Platin*, roth, örlartig; *Eisen*, plastisch. (Mit Goldsals keine Fällung.)
- „ *Narcotin - Quecksilber*, krystallinisch.
- „ *Veratrin - Zink*, *Quecksilber*, Zinn und *Molybdän*, gelatinös; *Eisen*, blafsrothe Krystalle.
- „ *Coniin - Quecksilber*, grün, krystallinisch.

Auch beobachtete Skey, dafs beim Vermischen einer Zinksalzlösung mit einer Schwefelcyanquecksilberlösung eine Doppelverbindung, Schwefelcyanzinkquecksilber, als krystallinischer Niederschlag sich abscheidet, der in Wasser fast unlöslich ist. Wird statt Zink Cadmium oder Zinn angewandt, so erfolgt keine Fällung.

Aconitin.

W. Hübschmann (1) verglich *englisches Aconitin* mit von Ihm selbst, nach Geiger (2), dargestelltem *schweizerischem Aconitin*. — Das (schweizerische) Aconitin ist ein amorphes weisses, etwas grobkörniges, nicht am Papier

(1) N. Jahrb. Pharm. XXX, 12; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 523; Arch. Pharm. CXXXV, 266. — (2) Ann. Chem. Pharm. VII, 276; Berzelius' Jahresber. XIV, 269.

haftendes Pulver, von stark bitterem, kaum brennendem Geschmack. Es löst sich in 2 Th. Aether, in 2,6 Th. Chloroform, in 4,25 Th. Alkohol; diese Lösungsmittel hinterlassen es als amorphe glasglänzende Masse. Kaltes Benzol vereinigt es zu Harztropfen und löst es langsam auf. Erhitzt folgt die Lösung schnell, ohne Ausscheidung beim Erkalten. In kochendem Wasser wird es weich und knetbar, erhärtet beim Erkalten zu einer spröden Substanz. — Das (englische) Pseudoaconitin ist ein feines schmutzig-weißes sehr anhaftendes Pulver, von Geschmack brennend, aber ohne Bitterkeit. 1 Th. löst sich erst in über 100 Th. kochendem Aether und hinterläßt dabei einen braunen Rückstand. Aus der Lösung setzen sich weiße Kryställchen ab. 1 Th. löst sich in 230 Th. Chloroform, in 20 Th. kochendem Alkohol, aus welchen Lösungen es ebenfalls krystallisirt. Kaltes Benzol färbt es dunkel und läßt es pulverig. Beim Erhitzen löst es sich und scheidet sich beim Erkalten theils krystallinisch, theils als gefärbtes Pulver aus. In siedendem Wasser bleibt es pulverförmig, schmilzt nicht. Es färbt concentrirte Schwefelsäure nicht, auch nicht bei Zusatz von Salpeter.

Aconitin.

O. Hesse (1) berichtet über das dem Chinin isomere *Chinidin* (2), für das er den Namen *Conchinin* vorschlägt. Zur Darstellung des Chinidins wird Chinoïdin mit Aether extrahirt, der Aetherauszug durch Destillation vom Aether befreit und in Schwefelsäure gelöst. Die in der Wärme mit Ammoniak neutralisirte Lösung wird mit Seignettesalzlösung völlig ausgefällt und der Niederschlag von Chinin- und Cinchonidintartrat mit Seignettesalzlösung ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Thierkohle behandelt und die erwärmte und verdünnte Lösung mit der genügenden Menge Jod-

Chinidin.

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 357; Zeitschr. Chem. 1869, 33; Chem. Centr. 1869, 373; Bull. soc. chim. [2] X, 493; J. pr. Chem. CV, 417. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 404; f. 1863, 443; f. 1865, 438; f. 1866, 473.

Chinidin.

kaliumlösung versetzt, worauf sich beim Erkalten das *Chinidinjodhydrat* ausscheidet. Der Niederschlag wird gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und mit Ammoniak das Alkaloid abgeschieden. Diefes wird mit Essigsäure aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt, mit Ammoniak niedergeschlagen und schliesslich aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Das Chinidin scheidet sich aus heifsem Alkohol in grossen vierseitigen glänzenden Prismen ab, die an trockener Luft leicht verwittern. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung kann man leicht eine übersättigte Lösung erhalten, die dann bei der geringsten Berührung zu einem Krystallgewebe erstarrt. Dasselbe erhält man beim Vermischen der heifsen alkoholischen Lösung mit viel heifsem Wasser. Aus Aether krystallisirt es in Prismen. Auch aus kochendem Wasser läfst es sich, wenn auch schwierig, umkrystallisiren, weshalb Hesse das Pitayin Peretti's (1) für unreines Chinidin hält. — 1 Th. Chinidin löst sich in 2000 Th. Wasser bei 15°, in 35 Th. Aether bei 10° und in 22 Th. bei 20°, sowie in 26 Th. 80 pC. Alkohol bei 20°. Die Löslichkeiten der verschiedenen Basen in Aether sind also :

	Chinin	Chinidin	Cinchonidin	Cinchonin
1 Thl. erford.)	1 bei 10°	35 bei 10°	—	378 bei 16° (Schwabe)
Thle. Aether)	2 „ 6°	22 „ 20°	76,4 bei 20°	371 „ 20°.

Das Chinidin löst sich auch etwas in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei 168°, verkohlt bei höherem Erhitzen, jedoch ohne ein Sublimat wie Peretti's Pitayin zu geben. Mit Chlor und Ammoniak giebt es grüne Färbung, auch zeigen die sauren wässerigen Lösungen blaue Fluorescenz. Wird es mit verdünnter Schwefelsäure in einem verschlossenen Gefäß auf 100° erhitzt, so geht es in eine amorphe Modification über, die mit Jodwasserstoff ein leicht lösliches unkrystallisirbares

(1) Vgl. Gmelin's Handbuch, VII, zweite Abth., 1738.

Chinidin.

Salz bildet. Auch bildet sich ein gelber Chinarindenfarbstoff. Mit Wasser scheint es mehrere Hydrate zu geben. Die Krystalle aus Weingeist besitzen die Formel  $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2\frac{1}{2} H_2O$ ; an trockener Luft entstehen daraus Krystalle  $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2 H_2O$ . Das neutrale *salss. Chinidin* wird in langen asbestartigen Prismen erhalten, leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser (in 62,5 Th. bei  $10^\circ$ ), noch schwerer in Aether. Es hat die Formel  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$ . Das *Platindoppelsalz*  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2 HCl + PtCl_4 + H_2O$ , fällt aus der salzsäurehaltigen Lösung des vorigen als schön eigelber Niederschlag, in Säuren und Wasser fast unlöslich. Das *neutrale jodwasserstoffs. Chinidin*  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HJ$  fällt aus verdünnten Chlorhydratlösungen mit verdünnter Jodkaliumlösung in großen, aus Prismen zusammengesetzten Krystallblättern, aus concentrirten Lösungen als Krystallpulver, aus kurzen Prismen bestehend. Es ist schwer löslich in Wasser (bei  $10^\circ$  in 1270 Th.) und Alkohol. Das *saure jodwasserstoffs. Salz*  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2 HJ + 3 H_2O$  krystallisirt in großen goldglänzenden Prismen, die sich ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol lösen, bei  $120^\circ$  unter Wasserabgabe braungelb werden, an feuchter Luft jedoch ihre gelbe Farbe wieder erhalten. Das *salpeters. Chinidin*  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot N\Theta_3H$  scheidet sich aus Wasser in kurzen dicken Prismen ab, bei zu raschem Eindampfen erhält man es als Oel und zuletzt als farblosen Firnis. Es löst sich in 85 Th. Wasser bei  $15^\circ$ . *Neutrales schwefels. Chinidin*  $2 C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot SO_4H_2 + 2 H_2O$  bildet zarte weisse Prismen, die an trockener Luft nicht verwitern, sich feucht am Licht nicht grün färben, sich leicht in Alkohol und Wasser (1 Th. in 108 Th. bei  $10^\circ$ ), kaum in Aether lösen. Das  $\beta$ -Chinin v. Heijningens (1) erklärt Hesse für ein Gemenge von Cinchonidin und Chinidin,

(1) Jahresber. f. 1849, 371, 374.

**Chinidin.** eben so sein  $\gamma$ -Chinin; das  $\beta$ -Chininsulfat sei ziemlich reines Cinchonidinsulfat, das  $\gamma$ -Chininsulfat ein Gemenge von Chinidinsulfat und wasserfreiem Cinchonidinsulfat gewesen. Das saure Chinidinsulfat  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot SO_4H_2 + 4H_2O$ , durch Auflösen des neutralen in verdünnter Schwefelsäure erhalten, bildet asbestartige farblose Prismen, die sich bei  $10^\circ$  in 8,7 Th. Wasser lösen. Das unterschweflgs. Chinidin  $2C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot S_2O_3H_2 + 2H_2O$  bildet kurze glasglänzende Prismen, bei  $10^\circ$  in 4,15 Th. Wasser löslich. Das saure phosphors. Salz  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot PO_4H_3$  schieft in kurzen vierseitigen, von Domen begrenzten Prismen an, die sich bei  $10^\circ$  in 131 Th. Wasser lösen; auch in Weingeist ist dieses Salz ziemlich schwer löslich. Das neutrale Chinidintartrat  $2C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_4H_6O_6 + H_2O$  bildet weiße seidenglänzende Prismen, bei  $15^\circ$  in 38,8 Th. Wasser löslich, das Bitartrat  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_4H_6O_6 + 3H_2O$  besteht aus kurzen perlmutterglänzenden Prismen, die bei etwa  $100^\circ$  zu einer gelblichen Masse schmelzen und sich bei  $10^\circ$  in 400 Th. Wasser lösen. Das weins. Chinidin-Antimonoxyd  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_4H_5SbO_7 + 4H_2O$ , durch Ausfällen der neutralen Salze in wässriger Lösung mit Brechweinsteinlösung erhalten, bildet lange seidenglänzende Krystallnadeln, bei  $20^\circ$  in 540 Th. Wasser löslich. Das neutrale bernsteins. Chinidin  $2C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_4H_6O_4 + 2H_2O$  bildet feine weiße Prismen, die bei  $100^\circ$  schmelzen. Das essigs. Chinidin ist eine zähe syrupöse Masse; v. Heijningen's essigs.  $\beta$ -Chinin war krystallinisch und wahrscheinlich das Cinchonidinsalz. Das ferrocyanwasserstoffs. Chinidin wird in schönen goldgelben Prismen, bei stärkerer Concentration als Niederschlag erhalten, verhält sich also gerade wie Cinchonin, das Bill damit unterscheiden zu können glaubte.

**Cinchonidin.** Hesse (1) giebt an, daß beim Erhitzen des neutralen

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 241; J. pr. Chem. CVI, 62; Bull. soc. chim. [2] XI, 175.

*Cinchonidintartrats* (1) mit der 10 fachen Menge Wasser Cinchonidin. und Eintragen von Weinsäure bis zur fast völligen Lösung man Krystalle des Salzes  $C_{20}H_{24}N_2O, 2 C_4H_6O_6 + 3 H_2O$  erhält. Durch kaltes Wasser wird es allmählig zersetzt; durch kochendes Wasser erhält man sogleich kleine Prismen des neutralen Tartrats  $2 C_{20}H_{24}N_2O, C_4H_6O_6 + 2 H_2O$ . Die neue Verbindung verliert bei  $120^\circ$  das Krystallwasser und schmilzt bei  $170^\circ$  zu einer gelben Flüssigkeit, die sich bald dunkler färbt, wobei die Base in die amorphe Modification übergeht. Durch Behandlung der sauren Lösung mit Thierkohle erhält man (doch wohl erst nach Zusatz von Ammoniak oder Natron?) das amorphe Cinchonidin völlig farblos; es ist in Alkohol und Aether leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten als farbloser Firnis, der mit Salzsäure Kohlensäure entwickelt. Es treibt Ammoniak aus Verbindungen aus, ist also eine viel stärkere Base als die ursprüngliche Substanz, und gleicht dem amorphen Cinchonin, mit dem es vielleicht identisch ist. Seine neutrale Salzlösung wird durch verdünnte Seignettesalzlösung nicht gefällt. Weinsäure hindert die Fällung des Cinchonidins durch Ammoniak nicht und bildet mit den übrigen drei Chinabasen keine vierfachsäuren Salze.

J. Jobst (2) stellt citronens. Chinoïdin in Blätterform Chinoïdin. dar. Es ist leicht löslich in Wasser, verflüchtigt sich beim Verbrennen vollständig und ist in verschlossenen Gefäßen leicht unverändert aufzubewahren.

E. Rennard (3) beschreibt Seine Versuche zur Dar- Hyoscyamin. stellung von *Hyoscyamin* aus Bilsenkrautsaamen, die jedoch nur sehr geringe Ausbeute in Gestalt einer gelblich gefärbten zähen Masse ergaben.

(1) Hesse nennt diese dem Cinchonin isomere Base, wie dieselbe früher in Deutschland gebräuchlich war, *Chinidin*; wir bezeichnen sie mit Pasteur (Jahresber. f. 1858, 473) als *Cinchonidin*. — (2) N. Jahrb. Pharm. XXX, 74. — (3) Arch. Pharm. CXXXIII, 79.



Mercurialin.

E. Reichardt (1) theilt Weiteres über das *Mercurialin* (2) mit. — Es findet sich auch in *Mercurialis perennis* und ist mit dem Methylamin  $\text{CH}_5\text{N}$  isomer. — Zur Trennung des Mercurialins von Ammoniak empfiehlt Er das ammoniakhaltige schwefels. Mercurialin mit Wasser, überschüssigem Kali, Natron oder Kalk zu erwärmen und ununterbrochen Kohlensäure darüber zu leiten. Der das Destillat weiter führende Gasstrom tritt in 2 bis 3 leere Flaschen, deren erste sich bald erwärmt und alles kohlen. Ammoniak abgiebt, während das Mercurialin zurückbleibt. Auch durch Erwärmen der Flüssigkeiten auf dem Wasserbade läßt sich das kohlen. Ammoniak vertreiben, doch muß dann das Eintrocknen vermieden werden. Man verwandelt das kohlen. Salz zweckmässig sofort in Chlorid oder Oxalat. Wird das trockene salz. Salz mit überschüssigem Kalk destillirt, so entweicht bei ungefähr  $100^\circ$  Mercurialin gasförmig, bei  $140^\circ$  erscheint es in ölartigen Tropfen. Benutzt man zur Isolirung Aether oder destillirt im Wasserstoffstrom, so geht viel Mercurialin seiner Flüchtigkeit halber verloren. — Das freie Mercurialin bildet mit Salzsäure weisse Nebel; frisch dargestellt reizt es, auch in ganz reinem Zustande, die Augen zu Thränen und ist von entschieden narcotischer Wirkung. Die ölartige Flüssigkeit ist anfangs farblos, bräunt sich aber bald und verharzt. Das *oxals. Mercurialin*  $(\text{CH}_5\text{N})_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, öfters, besonders bei langsamer Fällung mit Alkohol, auch in sechsseitigen Prismen, ist sehr haltbar, weiss, fettig anzufühlen und hygroskopisch. Das *Platindoppelsalz*  $\text{CH}_5\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_2$  krystallisirt in goldgelben sechsseitigen regelmässigen Blättchen. Es ist in Wasser leichter löslich als das Ammoniaksalz, so dafs man bei con-

(1) J. pr. Chem. CIV, 301; Arch. Pharm. CXXXVI, 55; Bull. soc. chim. [2] XI, 169; Zeitschr. Chem. 1868, 784. — (2) Jahresber. f. 1863, 457.

centrirter Flüssigkeit auch so den Ammoniakgehalt erkennen Mercurialin  
 kann. Mercurialinlösung bleibt auf Zusatz von Platinchlorid  
 klar, fügt man aber starken Alkohol hinzu, so erscheinen  
 sofort die Krystalle des Mercurialindoppelsalzes. In Aether  
 und absolutem Alkohol ist es unlöslich. — Das *kohlens.*  
*Mercurialin* entsteht bei Neutralisation mit Kohlensäure  
 und hinterbleibt beim Verdunsten (zuletzt im Vacuum) als  
 weißes Salz von sehr intensivem Mercurialingeruch. —  
 Das *salzs.* Salz (Chlorid)  $\text{GH}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$  ist leicht zerfließlich,  
 löslich in Wasser und absolutem Alkohol, krystallisirt in  
 regulären Formen, efflorescirt, ist weniger flüchtig als Sal-  
 miak; die wässerige Lösung reagirt neutral. — Das  
*schwefels.* Salz  $(\text{GH}_5\text{N})_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$  krystallisirt in sternförmig  
 gruppirten Nadeln, zieht Feuchtigkeit an, ist leicht löslich  
 in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — Das *salpeters.*  
*Mercurialin* krystallisirt in langen farblosen Prismen und  
 ist leicht zerfließlich.

Vermischt man, nach A. W. Hofmann (1), eine Strychnin.  
 kalt gesättigte Lösung von Strychnin in starkem Alkohol  
 mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium,  
 welche freien Schwefel enthält, so erscheinen bald in der  
 Flüssigkeit glänzende Krystallfitter und nach 12 Stunden  
 sind die Wände des Gefäßes mit schönen orangeröthen  
 Nadeln bedeckt, die nach dem Abgießen der Mutterlauge mit  
 kaltem Alkohol abgewaschen werden. Sie sind in Wasser,  
 Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff vollkommen un-  
 löslich. Sie sind die Verbindung von 1 Mol. Strychnin mit  
 1 Mol. eines Wasserstoffhypersulfids  $\text{H}_2\text{S}_3$  von der Formel  
 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{S}_3$ . Durch concentrirte Schwefelsäure wer-  
 den sie entfärbt und auf Zusatz von wenig Wasser schei-  
 den sich farblose durchsichtige Oeltropfen von Wasserstoff-  
 hypersulfid aus, während die Lösung schwefels. Strychnin  
 enthält. — Aus einer alkoholischen Lösung von 2,03 Grm.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 81; vgl. S. 157.

**Strychnin.** Strychnin wurden 2,287 Grm. rothe Krystalle erhalten, d. h. 87,2 pC. der theoretischen Menge. — Chinin, Cinchonin, Brucin und mehrere ähnliche Substanzen gaben keine entsprechende Verbindung.

H. How (1) bespricht A. W. Hofmann's Mittheilung über die Einwirkung von Schwefelammonium auf Strychnin (S. 755) und glaubt bei seinen früheren Untersuchungen (2) diesen Körper schon unter den Händen gehabt zu haben. Er giebt an, daß sich bei der Einwirkung des Schwefelammoniums auf Strychnin außer dem Strychninwasserstoffhypersulfid und dem unterschweflgs. Strychnin noch ein dritter gelber Körper gebildet habe, der sich aus heißer alkoholischer Lösung beim Erkalten halbkrySTALLINISCH absetze.

Cloëtta hatte früher (3) gezeigt, daß das *Strychnin* der Fäulniß soweit widersteht, daß es noch nach 11½ Monaten in faulenden Thiersubstanzen nachgewiesen werden konnte. Rieckher (4) wies nun durch Untersuchung einer vor 11 Jahren bereiteten Mischung von 5 Gran salpeters. Strychnin mit ¼ Pfund gehackter Leber-Milz und Herzmuskel, die durch Fäulniß völlig verändert war, unverändertes *Strychnin* nach.

**Methyl-  
strychnin.**

A. Crum Brown und Th. R. Fraser (5) haben die physiologische Wirkung einiger durch Vereinigung mit Methyljodid in *Ammoniumbasen* verwandelten giftigen Alkalöide (Nitrilbasen) auf den thierischen Organismus (Kaninchen) studirt. Sie fanden dabei, daß diese *Ammoniumbasen* eine weit (60- bis 150mal) schwächere Wirkung zeigen, daß aber namentlich dieselbe eine ganz andere ist, als die des ursprünglichen Alkaloids. *Strychninmethyl-*

(1) Chem. News XVIII, 232. — (2) Jahresber. f. 1854, 516; f. 1855, 571. — (3) Zeitschr. analyt. Chem. V, 265. — (4) N. Jahrb. Pharm. XXIX, 1; Vierteljahrschr. pr. Pharm. XVII, 189. — (5) Journ. of Anatomy and Physiology II, 224; Transactions of the Royal Soc. of Edinburgh, XXV; Chem. News XVII, 282.

*odid* bringt keinen Starrkrampf, sondern im Gegentheil Lähmung (wie Curare) hervor. 20 Grains (engl.) waren bei subcutaner Injection die lethale Dosis für ein Kaninchen, 30 Grains, in den Magen gebracht, hatten keine Wirkung. Das *Sulfat* des Methylstrychnins war weit wirksamer, doch trat der Tod erst nach Injection von 1 Grain ein. *Schwefels. Methylbrucin* wirkte in ähnlicher Weise, doch bedurfte man  $2\frac{1}{2}$  Grains zur lethalen Wirkung. *Thebain - Methyljodid* konnte in verdünntem Weingeist gelöst in Dosen von 6 Grains subcutan ohne Wirkung einem Kaninchen gegeben werden; bei 10 Grains erfolgte Paralyse und hierauf Tod. *Codein-Methyljodid* konnte in Dosen bis 15 Grains ohne tödliche Wirkung injicirt werden. *Morphin-Methyljodid* konnte in Wasser *suspendirt* in Dosen von 20 Grains einem Kaninchen injicirt werden ohne jede Wirkung. *Schwefels. Methylmorphin* bewirkte in der Dosis von 8 Grains Paralyse, aber erst 10 Grains war die tödliche Dose. *Nicotin-Methyljodid*, eine in Wasser gut lösliche Substanz, bewirkte erst in der Dose von 20 Grains bei der subcutanen Injection den Tod.

F. Jolyet und Andral Cahours (1) haben etwa gleichzeitig berichtet, daß bei subcutaner Injection von Strychnin-Methyl- oder -Aethyljodid bei Fröschen, eine der des Curare *ähnliche* Wirkung eintritt, die doch zum Theile auch der des Strychnins sich nähert, insofern auch freiwillige Zuckungen eintreten. Brown und Fraser (2) schreiben letztere Wirkung einer Beimengung von unverändertem Strychnin zu.

(1) Compt. rend. LXVII, 904. — (2) Compt. rend. LXVII, 1266.

---

Kohl-  
hydrate.  
Rohrzucker.

W. L. Clasen (1) untersuchte die Einwirkung des Wassers und verschiedener neutraler Salzlösungen auf Rohrzucker (2). Hierzu diente gute Raffinade, deren Gehalt an chemisch-reinem Zucker vorher ermittelt wurde. Die Zuckerlösungen wurden durchschnittlich 10 procentig gewählt, die angewandten Salze wurden nur in geringen Mengen zugesetzt. Normalmenge = 100 CC. Zuckerlösung zu 0,2 Grm. Gyps. Die Bestimmung des Zuckers geschah mittelst eines Ventske-Soleil'schen Polarisationsapparates. Die veränderten Zuckerlösungen wurden auf ihre Reaction mit Lackmuspapier geprüft; die Veränderung wurde sowohl mittelst des Polarimeters, als mittelst der Fehling'schen Lösung bestimmt. — Es wurden im Ganzen drei Versuchsreihen angestellt und bei diesen sowohl bei gewöhnlicher Temperatur in offenen mit Papier bedeckten Gläsern, als beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen beobachtet. Die Einwirkung wurde nie länger, als 5 Tage, fortgesetzt, da nach dieser Zeit Schimmelbildung begann. Bei den angeführten Versuchen wurde solche nie bemerkt. — Als Resultat dieser Versuche, bezüglich deren auf die Abhandlung verwiesen sei, giebt Clasen an: 1) Rohrzucker wird durch reines Wasser bei gewöhnlicher Temperatur *ohne Eintreten einer bemerkbaren Pilsbildung* allmählig spurweise in Glucose übergeführt (z. B. nach drei Tagen waren 0,2 pC. verwandelt); durch mehrstündiges Erhitzen einer verdünnten Rohrzuckerlösung sofort nach der Darstellung gegen 100° tritt *keine* Veränderung des Zuckers ein. 2) Einige Salze, z. B. Gyps, Gyps und Chlorammonium, salpeters. Kali, verhindern bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung von Glucose, während andere, z. B. schwefels. Magnesia, dieselbe nicht vollständig zu verhindern vermögen, jedoch die Einwirkung des Wassers zu schwächen scheinen. 3) Werden mit gewissen

(1) J. pr. Chem. CIII, 449. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 485.

Salzen versetzte Rohrzuckerlösungen, nach mehrtägigem <sup>Rohrzucker.</sup> Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, einige Stunden auf 88° erhitzt, so tritt gewöhnlich eine etwas stärkere Umsetzung in Glucose ein, so bei Gyps, salpeters. Kali und schwefels. Magnesia. — Die stärkste Einwirkung zeigte hierbei Gyps und Chlorammonium zugleich enthaltendes Wasser, wobei gleichzeitig in Folge der Bildung eines sauren Salzes (da sich Ammoniak verflüchtigt) die Zuckerlösung schwach saure Reaction annahm. 4) Mit Salzen versetzte Rohrzuckerlösungen, welche *sofort nach ihrer Darstellung* mehrere Stunden auf 88° erhitzt wurden, zeigten nur bei Combination von Gyps und Chlorammonium Glucosebildung; *keine* Einwirkung zeigten Gyps, Chlornatrium, Chlornatrium und Gyps.

Gräger (1) theilt eine Reihe von Versuchen mit, in denen Er den Grad der Umwandlung von Rohrzucker in Traubenzucker (richtiger Invertzucker) mittelst verdünnter Weinsäure bei Gegenwart von Weingeist untersuchte. Wir begnügen uns anzuführen, daß in Lösungen, die 6,8 oder 10 per Mille Weinsäure enthalten, bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, bei höherer Temperatur, z. B. 45°, rascher die Umwandlung erfolgt. In einer weinartigen Mischung von 10 Th. Weingeist, 10 Th. Rohrzucker, 1 Th. Weinsäure und 79 Th. Wasser waren nach 14 Wochen (bei etwa 18°) 93 pC. des angewendeten Zuckers in Invertzucker verwandelt.

Weit rascher erfolgt die Umwandlung in dem *Wein* selbst, doch verliert der Wein die Fähigkeit der raschen Verwandlung von Rohrzucker in Traubenzucker durch Erwärmen (2) auf 60 bis 70°.

A. Claus (3) prüfte die Angaben Reichardt's (4) <sup>Traubenzucker.</sup>

(1) N. Jahrb. Pharm. XXIX, 294. — (2) Vgl. Pasteur in Jahresber. f. 1865, 827. — (3) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 114; Chem. Centr. 1868, 556; J. pr. Chem. CVI, 125; Zeitschr. Chem. 1869, 152; Bull. soc. chim. [2] XI, 157. — (4) Jahresber. f. 1868, 575.

Trauben-  
zucker.

über die, bei der Zersetzung des Traubenzuckers in alkalischer Lösung durch Kupferoxyd entstehende Säure. Frisch gefälltes Kupferoxyd wurde mit Traubenzuckerlösung und wenig Kalilauge gemischt, von Zeit zu Zeit geschüttelt, und sobald die alkalische Reaction verschwunden war, mit neuer Kalilauge versetzt. Dann wurde die rothe Flüssigkeit abfiltrirt, mit Essigsäure angesäuert und mit Bleizuckerlösung gefällt; der weisse Niederschlag wurde nach dem Auswaschen rasch mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das schwach gelbe Filtrat unter  $40^{\circ}$  C. vom Schwefelwasserstoff befreit, mit Ammoniak neutralisirt und genau mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium gefällt. Beide Salze sind schwach grau gefärbt und anscheinend krystallinisch; beim Trocknen über Schwefelsäure werden sie rein weifs; bei  $100^{\circ}$  werden sie nicht zersetzt und verliert das Barytsalz noch 8 pC. Wasser. Aus den Analysen ergeben sich die Formeln  $\text{Ca}\Theta \cdot \text{C}_6\text{H}_5\Theta_4$  und  $\text{Ba}\Theta \cdot \text{C}_6\text{H}_5\Theta_4$ : es sind dies Salze der Tartronsäure von Dessaignes (1), die Deichsel (2) durch Reduction von Mesoxalsäure mit Natrium erhalten hat. Die Säure ist eine Oxymalonsäure, mit deren Formel  $\text{C}_6\text{H}_4\Theta_5$  auch die Analysen der Gummisäure ( $\text{C}_6\text{H}_4\Theta_5$ ) von Reichardt ziemlich genau stimmen. Sie ist in Aether schwer löslich und krystallisirt daraus in Säulen, die in Alkohol und Wasser leicht zerfließen, aus welch' letzterem sie jedoch leicht umkrystallisirt werden können.

Nitroglycerin.

Die Nitrirung des Zuckers gelingt, nach M. Carey Lea (3), nicht so leicht als die der Cellulose; sie erfordert Anwendung stärkerer Säuren und niedriger Temperaturen. Der Zucker (4) scheint sich zuerst zu lösen und dann wieder in Form einer grauen teigartigen Masse abzuscheiden, die durch Wasser von der anhängenden Säure befreit

(1) Jahresber. f. 1852, 476; f. 1854, 896. — (2) Jahresber. f. 1864, 841. — (3) Sill. Am. J. [2] XLV, 881; J. pr. Chem. CV, 191; Zeitschr. Chem. 1868, 582; Bull. soc. chim. [2] X, 506. — (4) Es ist nicht angegeben, welche Zuckerart hierbei verwendet wurde.

und weiß erhalten werden kann. Bei Anwendung von Salpeter und Schwefelsäure wurden nur 2 bis 3 pC. Zucker nitriert. Läßt man ihn jedoch in der Kälte unter öfterem Mischen mit Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure stehen, so erhält man eine beträchtliche Menge Nitroglucose. Der gestoßene Zucker wird mit 2 Th. rauchender, 2 Th. gewöhnlicher Schwefelsäure und 2 Th. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. zu einem dünnen Teige angerührt. Sobald sich die Nitroglucose in teigigen Massen abscheidet, wird sie mit einem Spatel herausgenommen und in Wasser eingetragen. Auf weiteren Zuckerzusatz entsteht noch Nitroglucose, doch weniger. Die Nitroglucose muß augenblicklich durch Kneten mit Wasser von Säure befreit werden, da sie sonst (schon nach 10 bis 15 Minuten) grünlich wird und sich zu zersetzen beginnt. Besser noch löst man die rohe Masse in einem Gemisch von Alkohol und Aether und gießt diese Lösung unter beständigem lebhaftem Rühren in viel kaltes Wasser. — So erhalten ist die *Nitroglucose* ein weißer glänzender Körper, bald krystallinisch, bald amorph. Am besten wird sie unter Wasser aufbewahrt, wobei sie allmählig erhärtet und bald in eine amorphe, bald in eine körnig-krystallinische Masse übergeht. In Wasser scheint sie völlig unlöslich zu sein, in einem Gemisch von Aether und Alkohol ist sie so löslich als Zucker in Wasser. Sie detonirt nur schwach; angezündet verbrennt sie mit schwacher Flamme. — Eine Zersetzung in erwärmter alkoholischer Lösung (Monckhover) konnte Lea nicht beobachten.

W. Henneberg (1) fand die Angabe Ritter's (2), daß die nach Schulze's Methode dargestellte Cellulose chlorhaltig sei, durch Versuche von S. Kühn und H. Schultze nicht bestätigt. — Das einzuhaltende Verfahren

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 180; J. pr. Chem. CIV, 506; Chem. Centr. 1868, 704. — (2) Gmelin's organ. Chemie IV, 577; Kolbe, organ. Chemie III, zweite Abth., S. 8.



**Cellulose.** ist : 1 Gewichtstheil Trockensubstanz des vorher mit Wasser, Weingeist und Aether extrahirten cellulosehaltigen Materials wird 12 bis 14 Tage lang bei höchstens 15° C. mit  $\frac{3}{10}$  Gew.-Th. chlors. Kali's und 12 Gew.-Th. Salpetersäure von 1,10 spec. Gew. im verstöpselten Glase macerirt. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und zuerst mit kaltem, dann mit heissem Wasser ausgewaschen. Der Inhalt des Filters wird hierauf etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden bei circa 60° mit schwacher Ammoniakflüssigkeit (1 Th. käufliches Ammoniak auf 50 Th. Wasser) verdünnt. Die Masse wird dann wieder auf das Filter gebracht, mit kalter Ammoniakflüssigkeit nachgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft, und hinterher nach einander mit kaltem und heissem Wasser, mit Alkohol und Aether vollständig ausgestüfst. In den so gewonnenen Producten fand man zwar stets noch einen geringen Gehalt an Stickstoff (Reste von Albuminstoffen), dagegen durchaus kein Chlor. Die Cellulose ist viel reiner, als die nach gewöhnlicher Methode erhaltene.

Auf eine Mittheilung von Payen (1), worin Er näher beschreibt, wie es Ihm gelungen ist, aus der Epidermis von Kartoffeln durch successive Behandlung mit Kalilauge, verdünnter Salzsäure, Essigsäure, Wasser, Weingeist und Aether reine *Cellulose* darzustellen, können wir nur verweisen.

**Holzgewebe.** E. Fremy und Terreil (2) unterscheiden drei nähere Bestandtheile des *Holzgewebes* (im Eichenholz), welche sich von einander trennen lassen. 1) Die jetzt als *Holcuticula* (cuticule ligneuse) bezeichnete Substanz, welche durch ihre Unlöslichkeit in Schwefelsäure (mit 2 Aeq. Wasser), ihre leichte Löslichkeit in Chlorwasser und in Salpetersäure charakterisirt ist. Sie ist mit der Cuticula der Blätter (3)

(1) Compt. rend. LXVI, 509; Bull. soc. chim. [2] X, 156. —

(2) Compt. rend. LXVI, 456; Bull. soc. chim. [2] IX, 486; Chem. Centr. 1868, 615; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 282. — (3) Jahresber. f. 1859, 535.

nicht identisch, aber zeigt viel Analogie damit. 2) Die <sup>Holzgewebe.</sup> *incrustirenden Substanzen*, welche indessen nicht als eine *einzige* Substanz anzusehen sind, sondern, nachdem sie von den anderen Körpern getrennt sind, aus drei Theilen bestehen, nämlich einem in Wasser löslichen Theil, einem in Kalilauge löslichen Theil und einem dritten Körper, der nach der Behandlung mit Chlor in Kali löslich wird. Sie werden durch Schwefelsäure geschwärzt, lösen sich in Chlorwasser nicht. 3) Die eigentliche *Cellulose*, die in Schwefelsäure löslich, durch Chlorwasser und Salpetersäure nur schwer angegriffen wird. Zur Trennung dieser drei Theile von einander und ihrer quantitativen Bestimmung werden Sägespäähne erst 36 Stunden mit Chlorwasser in Berührung gelassen, und der Rückstand mit Kalilauge, dann mit Säuren, zuletzt mit Wasser behandelt, worauf *reine Cellulose* zurückbleibt (bei Anwendung von Eichenholz etwa 40 pC.). Die Holzcuticula wird aus Sägespäähnen dargestellt, indem diese mit Schwefelsäure (mit 4 Aeq. Wasser) während 36 Stunden, dann mit Schwefelsäure (mit 2 Aeq. Wasser), hierauf mit Wasser und kalihaltigem Wasser behandelt wird. Das Eichenholz giebt so 20 pC. davon, Eschenholz 17,5 pC. Die incrustirenden Substanzen werden durch den Verlust bestimmt. Ihre Menge beträgt im Eichenholz hiernach 40 pC., wovon 10 in Wasser, 15 in Alkalien löslich und 15 nach der Behandlung mit Chlorwasser in Alkalien löslich werden.

C. J e s s e n (1) giebt eine kritische Zusammenstellung <sup>Stärkmehl.</sup> der bisherigen Beobachtungen über Bestandtheile und Zerlegung der Stärkmehlkörner, worauf hiermit verwiesen sei.

H. B u i g n e t (2) gelangte durch Untersuchung der <sup>Dextrin.</sup> *Manna* (in Thränen, von Palermo) zu folgenden Resultaten. Wässerige Lösung von Manna dreht die Polarisationssebene stark nach rechts. (Für den gelben Strahl ist  $(\alpha) =$

(1) J. pr. Chem. CV, 65. — (2) Ann. ch. phys. [4] XIV, 279.

Dextrin. + 28°40'.) Das Drehungsvermögen beruht nicht allein auf dem darin enthaltenen Zucker, denn es vermindert sich nur unbedeutend nach Zerstörung des Zuckers durch Gährung, sondern namentlich auf der Anwesenheit von *Dextrin*, das einen Hauptbestandtheil der Manna ausmacht ( $\frac{1}{5}$  und mehr) und sich leicht ausziehen läßt. Der in der Manna enthaltene Zucker ist ein Gemenge von Rohr- und Invertzucker, die sich gegenseitig optisch mehr oder weniger neutralisiren. Alle Mannasorten enthalten Zucker und Dextrin, zwar in wechselnder Menge, aber stets 2 Aeq. Dextrin auf 1 Aeq. Zucker.

Indem H. Bodenbender (1) Seine Behauptung (2), daß *Mannit* Kupferoxyd reduciren, gegen Wittstein (3) aufrecht erhält, berichtet Er über die dabei entstehende organische Säure. — Wird eine Mannitlösung mit Aetzkalk und Kupferoxyd versetzt, so lösen sich von beiden Oxyden verschieden große Mengen. Wird die Lösung einer Temperatur von 60 bis 70° ausgesetzt, so scheidet sich Kupferoxydul ab. Die Abscheidung dauert monatelang. — Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Kohlensäure gefällt; das Filtrat hiervon enthielt das Kalksalz der neuen Säure neben unzersetztem Mannit. Neutrales essigs. Bleioxyd erzeugte keine Fällung, wohl aber das basische Salz, von dem jedoch ein Ueberschuß wegen der Wiederauflösung des Niederschlags zu vermeiden ist. Das so erhaltene weisse Bleisalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat auf dem Wasserbad verdampft. Die so erhaltene Säure stellt eine farblose syrupartige, nicht krystallisirende Masse dar. Sie zerlegt energisch kohlens. Alkalien, reducirt beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung, aber nicht die Lösung von Kupferoxyd in Kalilauge, verhindert die

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 186; Zeitschr. Chem. 1866, 578; Bull. soc. chim. [2] XI, 158. — (2) Jahresber. f. 1864, 582. — (3) Jahresber. f. 1866, 672.

Fällung von Eisenoxyd durch Ammoniak, und scheinen ihre Salze, mit Ausnahme des basischen Bleisalzes, löslich in Wasser und Weingeist zu sein.

In den Nadeln von *Abies pectinata* fand F. Rochleder (1) eine neue Zuckerart, den *Abietit*, welche in ihrem Aeußeren viele Aehnlichkeit mit dem Mannit besitzt, von dem sie sich aber sowohl in den Löslichkeitsverhältnissen, als auch in der Zusammensetzung ( $C_6H_8O_6$ ) wesentlich unterscheidet.

Abietit.

Die Blätter des Apfelbaumes enthalten, nach F. Rochleder (2), eine mit dem Phloridzin, das sich in der Rinde der Wurzel und des Stammes in reichlicher Menge findet, isomere Verbindung, das *Isophloridzin*, das im Aeußeren von dem ersteren bedeutend abweicht. Man erhält es leicht in halbzolllangen, silberglänzenden, dünnen Nadeln, die wie das Phloridzin bei  $105^\circ$  zu schmelzen beginnen. Das Isophloridzin löst sich leicht in Ammoniak zu einer bläsgelben Flüssigkeit, die nach kurzem Stehen an der Luft bräunlichviolett wird und nach dem Verdunsten des Ammoniaks zu einer Masse von Krystallen erstarrt, die in Wasser in der Kälte schwer löslich und farblos sind. Dieser Körper ist vielleicht unverändertes Isophloridzin. Das Isophloridzin wird durch Bleiessig aus seiner wässrigen Lösung gefällt, vermittelt welcher Eigenschaft es aus dem Decoct der Apfelbaumblätter dargestellt wird. — Die wässrige Lösung von Isophloridzin wird, mit etwas

Glucofide.  
Isophloridzin.

(1) Wien. Acad. Ber. LVIII (zweite Abth.), 222; Zeitschr. Chem. 1868, 728. — (2) Wien. Acad. Ber. LVII (zweite Abth.), 779; J. pr. Chem. CIV, 397; Zeitschr. Chem. 1868, 711; Chem. Centr. 1869, 244; Bull. soc. chim. [2] XI, 504.

*Isophloridin*. Schwefelsäure versetzt und erwärmt, viel schneller, als die Lösung des Phloridzins, in Traubenzucker und *Isophloretin* zerlegt, welch' letzteres die Zusammensetzung des Phloretins hat, sich aber schon durch die Leichtlöslichkeit in Aether von demselben unterscheidet. — Wird das *Isophloretin* in concentrirtester Kalilauge einige Minuten erhitzt, so wird es in Phloroglucin und *Isophloretinsäure*  $C_9H_{10}O_8$  zerlegt. Die erhitzte Masse, welche durch Behandeln des *Isophloretins* mit Kalilauge erhalten wird, erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Man löst die erkaltete Masse in verdünnter Schwefelsäure auf und schüttelt die röthlichgelbe Lösung mit Aether. Aus der ätherischen Lösung wird durch Abdestilliren des Aethers ein krystallinischer Rückstand von *Isophloretinsäure* und Phloroglucin erhalten. Dieser wird in möglichst wenig Wasser gelöst und mit etwas Bleizuckerlösung versetzt, wodurch ein etwas harzige Substanz enthaltender Niederschlag entsteht; das Filtrat wird vom Blei mit Schwefelwasserstoff befreit und die so gewonnene Lösung mit doppelt-kohlens. Natron versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, wodurch der Lösung das Phloroglucin entzogen wird. Die hiervon befreite Lösung wird mit Schwefelsäure versetzt und ihr nun durch Aether die *Isophloretinsäure* entzogen. Diese hinterbleibt beim Abdestilliren des Aethers röthlich gefärbt, wird im Vacuum über Schwefelsäure von allem Aether befreit und in kaltem Wasser gelöst, wobei eine kleine Menge einer röthlichen Substanz ungelöst bleibt. Die Lösung krystallisirt sehr leicht über Schwefelsäure. — Die *Isophloretinsäure* unterscheidet sich von der Phloretinsäure dadurch, daß ihre Lösung nicht von Eisenchloridlösung gefärbt wird; von der Melilotsäure (Hydrocumarsäure) durch ihre Geruchlosigkeit und ihren höheren Schmelzpunkt ( $129^\circ$ ); von der Hydroparacumarsäure, mit der sie das Nichtgefälltwerden durch Bleizuckerlösung gemein hat, dadurch, daß sie alkalische Kupferoxydlösung nicht reducirt. Sie ist wahrscheinlich der Oxybenzoësäure homolog (die

Phloretinsäure der Salicylsäure). Wird eine wässrige Lö-<sup>Isophloridin.</sup> sung von Isophloretinsäure mit kohlena. Baryt gelinde erwärmt, so erhält man aus der Lösung kleine undeutliche Krystalle des in Wasser sehr leicht löslichen Barytsalzes, das, aus starkem Weingeist umkrystallisirt, in glänzenden nadelförmigen, in absolutem Alkohol fast unlöslichen Krystallen,  $C_6H_2BaO_3$ , anschiesst. Diefes Barytsalz kann gut zur Darstellung von reiner Isophloretinsäure aus unreinem Isophloridzin benutzt werden, da die rothfärbende Verunreinigung in Alkohol löslich ist.

Behandelt man, nach F. Rochleder (1), Aesculin in <sup>Hydraesculin.</sup> wenig Wasser mit Natriumamalgam, neutralisirt hierauf mit Essigsäure und gießt die wässrige Lösung tropfenweise in wasserfreien Alkohol, so fällt *Hydraesculin* in voluminösen weissen Flocken nieder. Es ist ein weisser amorpher Körper, der an der Luft einen Stich ins Gelbe und Rosenrothe annimmt. In Wasser und wasserhaltigem Weingeist ist er leicht löslich; seine Lösungen werden durch Bleiessig gefällt. Wendet man weingeistige Lösungen des Hydraesculins und Bleisalzes an, so läßt sich der Niederschlag mit Alkohol auswaschen, ohne sich merklich zu verändern. Wendet man aber wässrige Lösungen an, so röthet sich der Niederschlag rasch an der Luft unter Sauerstoffaufnahme. Das Hydraesculin spaltet sich in concentrirter wässriger Lösung beim Erwärmen mit dem halben Volum starker Salzsäure in Zucker und *Hydraesculetin*. Der größte Theil des Hydraesculetins scheidet sich bald in weissen Krystallen ab, die mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden. Das Hydraesculetin besitzt in wasserhaltigem Zustand eine der Formel  $C_{12}H_{16}O_9$  entsprechende Zusammensetzung; bei  $150^{\circ}$  getrocknet zeigt

(1) Wien. Acad. Ber. LVII (zweite Abth.), 693; J. pr. Chem. CIV, 888; Zeitschr. Chem. 1868, 727; Chem. Centr. 1869, 248; Bull. soc. chim. [2] XI, 423.

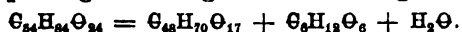
**Hydraesculetin.** es die Zusammensetzung  $C_{18}H_{20}O_{17}$ . Mit Ammoniakflüssigkeit übergossen färbt sich diese Substanz blau; es zeigt sich aber, daß außer dem Aescorcin auch ein zweiter Körper gebildet wird, der farblos und krystallinisch ist. Das *Hydraesculetin* ist also wohl eine Verbindung vom Aescorcin mit einem zweiten Körper, der vielleicht der Formel  $C_{18}H_{14}O_9$  entspricht. In Kali- oder Natronlauge löst es sich in der Kälte langsam mit grünlicher Farbe, beim Erwärmen in großer Menge. Die Lösung wird dunkelgelb beim Sieden, schmutziggroth durch Sauerstoffaufnahme an der Luft. Durch Erhitzen wird das *Hydraesculetin* zerstört; es geht etwas Wasser, eine Spur theerartiger Substanz weg und es bleibt eine große Menge voluminöser Kohle. Man erhält nur Spuren einer in körnigen Krystallen sublimirten Substanz (vielleicht *Hydraesculetin*).

**Thevetin.** Ch. Blas (1) beschreibt ein in den Samen von *Thevetia nereifolia* (Juss.) oder *Cerbera thevetia* (Lin.) enthaltenes Glucosid, unter dem Namen *Thevetin*. Es ist vielleicht identisch mit der von Oudemans (2) als *Cerberin* bezeichneten Substanz. Die nach dem Auspressen der ölreichen Samen zurückbleibende Masse wird zuerst mit Aether zur vollständigen Entfernung der Fette, hierauf mit kaltem Wasser behandelt und zuletzt mit Weingeist ausgekocht. Beim Erkalten scheidet der weingeistige Auszug Krystalle ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt das *Thevetin* darstellen. Es ist ein weißes, aus kleinen Krystallblättchen bestehendes Pulver, geruchlos, von stark bitterem Geschmack. Es löst sich bei  $14^{\circ}$  in 122 Th. Wasser, reichlicher in heißem Wasser. In Weingeist ist es leicht löslich, in Aether unlöslich. Auch Eisessig löst es reichlich auf. Es schmilzt bei etwa  $170^{\circ}$  und zersetzt sich in höherer Temperatur. Seine Lösung

(1) Bull. de l'Académie royale de médecine de Belgique [8] II, Nr. 9; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 1. — (2) Jahresber. f. 1866, 697.

in Essigsäure bewirkt Drehung der Polarisationssebene nach *links*. Das Molecularrotationsvermögen ist nach de Vry (der diese Substanz zuerst darstellte)  $\alpha = -85^{\circ}5$ . Es wird durch kein Metallsalz gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe, die bald kirschroth, nach einigen Stunden violett wird. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung. Die Zusammensetzung des über Schwefelsäure getrockneten Thevetins entspricht der Formel  $C_{64}H_{84}O_{34} + 3H_2O$ ; bei  $110^{\circ}$  entweicht 1 Mol. Wasser.

Kocht man es mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich ein harzartiger Niederschlag ab (als Theveresin bezeichnet), während die Lösung Zucker enthält. Die Spaltung wird am besten mit verdünnter Schwefelsäure in hermetisch verschlossenen Röhren vorgenommen. Der harzartige Niederschlag wird, durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Füllen mit Wasser gereinigt, als ein weißes, leicht zusammenklebendes Pulver erhalten. Es ist sehr wenig löslich in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser. In Weingeist ist es reichlich löslich, sehr wenig in Aether, unlöslich in Chloroform oder Benzol. Die Lösungen haben eine neutrale Reaction und bitteren Geschmack. Es schmilzt bei  $140^{\circ}$  und zersetzt sich in höherer Temperatur ohne ein Sublimat zu geben. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie Thevetin. In Alkalien ist es mit gelber Farbe löslich. Die weingeistige Lösung wird durch Metallsalze nicht gefällt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{48}H_{70}O_{17} + 2H_2O$ ; bei  $110^{\circ}$  verliert es 2 Mol. Wasser (3,2 pC.). Der bei der Spaltung auftretende *Zucker* entspricht in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften genau dem Traubenzucker. Es wurden davon aus 100 Theilen Thevetin 15 bis 16 pC. erhalten, so daß die Spaltung nach folgender Gleichung erfolgt:



Das Thevetin und das Theveresin gehören zu den starken narcotischen Giften.



Murrayin.

Ch. Blas (1) hat das von de Vry in den Blüten von *Murraya exotica* (Lin.) zuerst aufgefundenen Glucosid unter dem Namen *Murrayin* näher beschrieben. Zu seiner Darstellung werden die Blumenblätter mit Wasser ausgekocht, der Auszug eingedampft und der Rückstand wieder zur Entfernung von Zucker und leicht löslichen Körpern mit kaltem Wasser behandelt. Man löst hierauf mit absolutem Weingeist das Murrayin, sowie Murrayetin auf, fällt mit essigs. Blei letzteres aus und entfernt das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff. Durch Eindampfen und Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist wird das Murrayin rein erhalten. Es ist ein aus kleinen Nadeln bestehendes weißes leichtes Pulver, geruchlos, von schwach bitterem Geschmack. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, ziemlich leicht in kochendem Wasser; in Weingeist löst es sich reichlich, fast nicht in Aether. Die Lösungen hinterlassen es beim Verdampfen als Gallerte. Es schmilzt bei etwa 170° und giebt ein krystallinisches Sublimat. In wässrigen, kaustischen und kohlen. Alkalien, sowie in alkalischen Erdarten löst es sich leicht; diese Lösungen zeigen gewöhnlich grünlichblaue Fluorescenz, die jedoch nur von einer Beimengung von Murrayetin herrührt. Die Zusammensetzung des lufttrockenen Murrayins entspricht der Formel  $C_{18}H_{22}O_{10} + \frac{1}{2}H_2O$ ; bei 115° verliert es  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser (gef. 2,7 pC.).

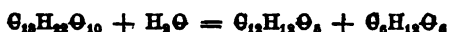
Beim Erwärmen von Murrayin mit verdünnter Schwefelsäure (am besten in hermetisch verschlossenen Röhren) spaltet es sich in Zucker und *Murrayetin*, welches beim Erkalten auskrystallisirt. Dieses bildet eine aus kleinen Nadeln bestehende, leichte weiße seideglänzende Masse. Es ist geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser wenig, in kochendem reichlich löslich; auch in Weingeist löst es

(1) Bull. de l'Academie royale de Belgique [2] XXVI, 808; Instit. 1869, 62; Zeitschr. Chem. 1869, 316.

sich leicht, weniger in Aether. Alle diese Lösungen zeigen eine starke blaue *Fluorescenz*, ähnlich der der Chininlösungen. Murrayin.

Alkalien und alkalische Erdarten lösen es reichlich unter gelblicher Färbung und starker Fluorescenz, die jedoch in der Wärme verschwindet und durch Neutralisation mit Säuren nicht wieder hervorgerufen wird. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung von Murrayetin bläulichgrün. Neutrales essigs. Blei giebt einen gelben Niederschlag, der in Essigsäure und in basisch-essigs. Blei löslich ist. Letztere Lösung fällt Murrayetin sogleich, aber beim Auswaschen des Niederschlags löst es sich bis auf etwas zurückbleibendes bleifreies Murrayetin wieder auf. Eine weingeistige Lösung von Murrayetin giebt mit einer weingeistigen Lösung von Barythydrat einen gelben pulverförmigen Niederschlag, der 28,5 pC. Baryt enthält. Das Murrayetin schmilzt bei etwa 110° und sublimirt theilweise unzersetzt. Seine Zusammensetzung (bei 100° getrocknet) entspricht der Formel  $C_{12}H_{12}O_8$ , die Krystalle enthalten noch  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser.

Der bei der Spaltung entstehende Zucker (45 Th. aus 100 Th. Murrayin) zeigte die Eigenschaften des Traubenzuckers, so daß die Gleichung :



die Zerlegung des Murrayins erklärt.

Auf den thierischen Organismus scheint es keine besondere Wirkung zu äußern.

Der *Caoutchouc* von *Gabon* stammt von einer großen Liane und wird in länglichen, von den Eingebornen *n'dambo* genannten Broden in den Handel gebracht. Im Innern enthalten diese Brode oft eine weiße Flüssigkeit, die sich allmählig verändert und so die Eigenschaften des Caoutchoucs wesentlich modificirt. Als so modificirter Caoutchouc durch Hitze zersetzt wurde, bemerkte man unter den Condensationsproducten eine krystallinische, süß schmeckende Dambonit.

**Dambonit.** Substanz. A. Girard (1) wies nach, daß dieselbe schon im Caoutchouc fertig gebildet enthalten ist; Er nennt dieselbe *Dambonit*. Der reine frisch eingeführte Caoutchoucsaft trocknet zu einer gefärbten krystallinischen Masse ein, die durch Auflösen in Alkohol leicht den reinen Dambonit liefert. (Der Caoutchouc enthält etwa 0,5 pC. desselben.) Der Dambonit ist weiß, sehr löslich in Wasser, leicht löslich in gewöhnlichem, wenig in absolutem Alkohol. Er schmilzt bei 190° und sublimirt bei 200 bis 210° ohne Zersetzung in feinen, langen, glänzenden Nadeln. Aus Alkohol krystallisirt er in hexagonalen Prismen von der Formel  $C_6H_8O_8$ . Aus Wasser wird er schwierig in schiefen Prismen  $C_6H_8O_8 + 1\frac{1}{2} H_2O$  krystallisirt erhalten. — Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Einwirkung auf Dambonit, heiße concentrirte verkohlt ihn; kalte Salpetersäure löst ihn unverändert, heiße oxydirt sie ihn zu Zuckersäure, Oxalsäure und Ameisensäure. Concentrirte Alkalien sind selbst bei 100° ohne Einwirkung auf ihn, doch vermindert ihre Gegenwart seine Löslichkeit. Kalk- und Barytwasser, essigs. Blei u. s. f. geben keine Niederschläge; alkalische Kupferlösung wird nicht reducirt. Er geht weder in Alkohol, noch Milchsäuregährung über. Mit Jodkalium verbindet er sich; aus alkoholischen Lösungen erhält man schöne Krystalle KJ,  $2 C_6H_8O_8$ .

Rauchende Jodwasserstoffsäure greift den Dambonit schon in der Kälte an und zersetzt ihn bei 100° rasch, eben so Salzsäure bei 110°. Er spaltet sich hierbei in Jod- resp. Chlormethyl und neutrale *Dambose*  $C_6H_8O_8$ , nach der Gleichung :



Zu ihrer Darstellung erhitzt man am besten den Dambonit mit rauchender Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen

(1) Compt. rend. LXVII, 820; Zeitschr. Chem. 1868, 66; J. pr. Chem. CVII, 266; Bull. soc. chim. [2] XI, 498.

Röhren auf 100°, trennt die Lösung vom Jodmethyl und versetzt sie mit siedendem Alkohol (95 grädig), wodurch die Dambose als weißes Pulver gefällt wird. Man wäscht mit Alkohol, löst in wenig siedendem Wasser auf und versetzt mit 100 Vol. siedenden Alkohols. Beim Erkalten krystallisirt die Dambose in weißen schiefen sechseitigen Prismen mit rhombischer Basis. Sie ist sehr löslich in Wasser, doch weniger als der Dambonit, und krystallisirt daraus in dicken wasserfreien Prismen; sie ist unlöslich in Alkohol, besonders in absolutem. Sie hat süßen Geschmack, doch in geringerem Grade als der Dambonit. — Sie ist sehr beständig, verändert sich nicht beim Erhitzen bis auf 230°, hier schmilzt sie und beginnt sich zu färben; beim Erkalten krystallisirt sie wieder. Ueber 230° erhitzt zersetzt sie sich. — Brom greift sie bei 160° nicht an, bei 180° bildet sich Bromwasserstoff und ein gebromtes Product. Phosphorchlorid wirkt erst bei 150° und liefert Salzsäure und ein campherartig riechendes Product. Kalte rauchende Salpetersäure löst die Dambose ohne Veränderung; in der Siedehitze liefert sie Zuckersäure und Oxalsäure. Mit kaltem Schwefelsäurehydrat zerrieben löst sich die Dambose zu einem farblosen Syrup, der beim Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit kohlens. Blei oder Baryt Salze von der Formel  $C_6H_{16}S_2O_{15}Ba$  und  $C_6H_{16}S_2O_{15}Pb$  liefert. Diese sind in Wasser leicht löslich, gummiartig und selbst bei 150° beständig, aber unlöslich in Alkohol. Die aus dem Bleisalze erhaltene *Damboschwefelsäure* stellt im Vacuum getrocknet einen dicken Syrup dar, in Wasser und Alkohol löslich; sie zersetzt kohlens. Salze, verändert sich beim Erhitzen u. s. w. Sie reducirt alkalische Kupferlösung, was die Dambose für sich nicht thut. Beim Liegen an der Luft, sowie beim Erhitzen mit Wasser zerfällt sie wieder in Dambose und Schwefelsäure. — Concentrirte Alkalien sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf die Dambose. Die Salze der Erden und schweren Metalle geben keine Niederschläge, doch gelingt es, bei

**Damboseit.** Abhaltung der atmosphärischen Kohlensäure bestimmte Verbindungen zu erhalten. Setzt man ammoniakalisches essigs. Blei in alkoholischer Lösung zu einer wässrigen Lösung von Dambose, so entsteht ein weißer, in Wasser löslicher Niederschlag, der sich bei 120° unzersetzt trocknen läßt und dann die Zusammensetzung  $(C_6H_6O_5)_2 \cdot Pb + PbO$  hat. Lösung von Baryt in Holzgeist giebt einen weißen, leichter veränderlichen Niederschlag, der bei 110° getrocknet die Zusammensetzung  $2 C_6H_6O_5 \cdot BaO$  zu haben scheint. — Die Dambose ist nicht gährungsfähig.

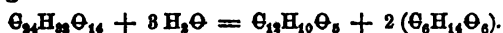
**Rhinanthin.** H. Ludwig (1) hat in den Samen des Ackerhahnenkammes (*Alectorolophus hirsutus* Reichenbach, *Rhinanthus buccalis* Wallroth) ein farbloses krystallisirbares Glucosid, *Rhinanthin*, gefunden, welches die Ursache der Violettfärbung solchen Brodes ist, das aus Mehl von Roggen gebacken wurde, der mit jenen Samen verunreinigt war. Das Rhinanthin ist stickstofffrei, neutral, schmeckt bitter-süß, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, wird nicht durch Bleiessig gefällt. In weingeistiger Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure erhitzt, entsteht blaugrüne Färbung der Lösung. Die wässrige Lösung scheidet, mit Schwefelsäure gekocht, blaugrüne Flocken ab und in Lösung befindet sich Zucker. Mit Salpetersäure färbt sich die Lösung des Rhinanthins rasch tief braun.

**Rhamnegin.** P. Schützenberger (2) fand in Bezug auf die Farbstoffe der *Rhamnusbeeren* (*graines de Nerpruns tinctoriaux*, *graines de Perse*) die Angaben Gellatly's (3) denen Lefort's (4) gegenüber wesentlich bestätigt. Der heisse alkoholische Auszug der Beeren wurde der Verdunstung überlassen und die erhaltene Krystallmasse von der

(1) Arch. Pharm. [2] CXXXVI, 64; Zeitschr. Chem. 1869, 304. —

(2) Compt. rend. LXVII, 176; Ann. ch. phys. [4] XV, 118; Bull. soc. chim. [2] X, 179; J. pr. Chem. CVII, 265; Chem. Centr. 1868, 806; Zeitschr. Chem. 1868, 668. — (3) Jahresber. f. 1858, 474. — (4) Jahresber. f. 1866, 650.

syruartigen Mutterlauge abgepresst. Die Krystalle wurden mit kaltem Alkohol gewaschen, in heißem Alkohol gelöst und so auf Zusatz von etwas Aether eine reichliche Ausscheidung von feinen citronengelben Nadeln erhalten. Diese Krystallisation (Lefort's Rhamnegin; Gellatly's Xanthorhamnin) bestand aus  $\alpha$ -Rhamnegin  $C_{24}H_{32}O_{14}$  (bei 150° getrocknet). Dieses ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Es ist geruch- und geschmacklos, gährt nicht und reducirt alkalische Kupferlösung nicht. Es schmilzt bei ziemlich hoher Temperatur zu einer tiefgelben durchsichtigen Flüssigkeit; über seinem Schmelzpunkt beginnt es sich zu zersetzen. Die wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf 100° und giebt sehr bald einen reichlichen Niederschlag von  $\alpha$ -Rhamnetin  $C_{12}H_{10}O_5$ , während aus der Lösung, nach Abscheidung der Schwefelsäure, durch Verdunsten im Vacuum eine Zuckerart  $C_6H_{14}O_6$  erhalten wird, nach der Gleichung :



Hiermit stimmt die durch Wägung erhaltene Menge von Rhamnetin (42,8 pC.) und Zucker (63,9 pC.) überein. Das  $\alpha$ -Rhamnetin ist unlöslich in Wasser und Aether, kaum löslich in siedendem Alkohol; mit Essigsäureanhydrid erhitzt liefert es Diacetylramnetin  $C_{12}H_8(C_2H_3O)_2O_5$ . Diefes löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in weissen Blättchen, die in Wasser unlöslich, mit Alkalien und alkalischen Erden bei 100° verseifbar sind. — Der Rhamnegin-zucker wird durch Verdunsten im Vacuum als unkrystallisirbarer, dicker, zerfließlicher Syrup von sehr süßem Geschmack erhalten; er reducirt energisch alkalische Kupferlösung, gährt nicht in Berührung mit Hefe und dreht die Polarisationssebene nach rechts (für rothe Strahlen ungefähr  $(\alpha) = 17^{\circ}8'$ ). Er trocknet nur sehr langsam im Vacuum und stellt dann eine knethbare Masse von der Zusammensetzung  $C_6H_{14}O_6$  dar. Auf Platinblech erhitzt

Rhamnegin.

schmilzt er, bläht sich auf und verbrennt mit Flamme und eigenthümlichem Geruch. Auf  $100^{\circ}$  erhitzt verliert er Wasser, bräunt sich stark unter Caramelgeruch und verwandelt sich in eine feste amorphe Masse  $C_6H_{12}O_5$ . — Wird  $\alpha$ -Rhamnegin mit Essigsäureanhydrid auf  $140^{\circ}$  erhitzt, so bildet sich *Hexacetylramnegin*  $C_{24}H_{26}(C_2H_3O)_6O_{14}$ . Es ist farblos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und krystallisirt nur schwierig.

Die vom  $\alpha$ -Rhamnegin abgepresste syrupartige Mutterlauge lieferte selbst bei monatelangem Stehen keine Krystalle. Es wurde nun eingedampft und wieder mit Weingeist aufgenommen. Die syrupdicke Lösung erstarrte nach langem Stehen zu einer Masse voluminöser rundlicher, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehender Körner von  $\beta$ -Rhamnegin. Das  $\beta$ -Rhamnegin, ebenfalls  $C_{24}H_{26}O_{14}$ , ist leichter löslich und schwieriger krystallisirbar als  $\alpha$ -Rhamnegin; es schmilzt leichter als jenes. Es liefert bei Behandlung mit Schwefelsäure ein  $\beta$ -Rhamnetin ( $C_{12}H_{10}O_5$ ), viel löslicher in Weingeist als  $\alpha$ -Rhamnetin. Das  $\beta$ -Rhamnetin krystallisirt aus dieser Lösung leicht beim Erkalten oder Verdunsten; es löst sich auch in Aether.

Das Rhamnin Lefort's ist nach Schützenberger's Vermuthung ein Glucosid von der Formel  $C_{12}H_{22}O_{10}$ . Es liefert bei seiner Spaltung nur halb so viel Zucker als Rhamnegin.

J. Lefort (1) bemerkt hierzu, daß Mineralsäuren das *Rhamnegin* allerdings durch moleculare Umlagerung (ohne Gewichtsverlust) in *Rhamnin* umwandeln, aber nur wenn sie sehr verdünnt sind. Concentrirtere Säuren spalten das Anfangs gebildete Rhamnin sofort in Zucker und *Rhamnetin*. Das Rhamnegin geht auch in Rhamnin über, ohne Anwesenheit von Säuren; denn wenn man die gepulverten

(1) Compt. rend. LXVII, 343; Chem. Centr. 1868, 844; Zeitschr. Chem. 1868, 669; Bull. soc. chim [2] XI, 342.

Beeren mit starkem Weingeist behandelt, um alles Rhamnegin auszuziehen, giebt der Rückstand an siedendes Wasser nur eine Spur Rhamnin ab, während dieselben Beeren, wenn sie sofort mit siedendem Wasser behandelt werden, eine Menge Rhamnin liefern. — Lefort (1) hält sowohl die gleiche Zusammensetzung von Rhamnegin und Rhamnin, sowie die hierfür gegebene Formel aufrecht.

W. Stein (2) untersuchte ebenfalls die Rhamnusbeeren (und zwar olivengrüne). — Zuerst wurden die Beeren durch wiederholtes Auskochen mit Petroleumäther, der von den Farbstoffen nur wenig löste, entfettet und so 2 pC. eines schmierigen Fettes erhalten. Ein Theil der Beeren wurde hintereinander mit Wasser und Weingeist ausgekocht, die Abkochungen durch neutrales und basisch-essigs. Bleioxyd gefällt. Ein anderer Theil wurde mit Weingeist von 80 pC., sodann mit Wasser und endlich mit Aether erschöpft. Es wurden so folgende Stoffe (mehr oder weniger rein) erhalten. Ein in Wasser löslicher Farbstoff: *Rhamnin*, ein in Wasser unlöslicher Farbstoff: *Rhamnetin*, ein durch Leimlösung fällbarer Körper: *Rhamningerbstoff*, eine stickstoffhaltige Verbindung: *Rhamninferment*, ein gummiartiger Körper: *Rhamningummi*, der wohl mit dem Spaltungsproducte des Rhamnins identisch ist.

Das *Rhamnin* ist neben Gummi und Gerbstoff in den weingeistigen Auszügen enthalten. Durch absoluten Alkohol wird daraus Rhamningummi (mit wenig Rhamnin) schmierig und schwarz gefällt. Versetzt man hierauf mit Aether, so erhält man beim Schütteln gelbe käseartige Flocken von Rhamnin, während in der Lösung hauptsächlich der Gerbstoff zurückbleibt. — Das so erhaltene amorphe Rhamnin, rasch mit Aether gewaschen und im

(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 650. — (2) J. pr. Chem. CV, 97; Zeitschr. Chem. 1869, 183; Chem. Centr. 1868, 801.



**Rhamnin.** Vacuum getrocknet, stellte eine goldgelbe schwammige Masse vor. Bei langsamem Trocknen hinterbleibt das Rhamnin als gummiartige Masse, wie es stets aus schwach weingeistiger oder wässeriger Lösung erhalten wird. Bei freiwilliger Verdunstung der alkoholischen Lösung erhält man es in dünnen gelben Nadeln. In Wasser, Weingeist, Essigsäure, sowie kochendem absolutem Alkohol ist das Rhamnin leicht löslich. Dabei schmilzt es und die Flüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten, wobei sich das Rhamnin in sphärischen unkrystallinischen Körperchen ausscheidet. In einem Gemenge von Alkohol und Aether ist es nicht unlöslich, kaum löslich in Aether und Chloroform. Es besitzt nur schwachen Geschmack. Die gelbe wässerige Lösung, die wie die weingeistige sich allmählig bräunt, wird durch kein Metallsalz in der Kälte gefällt. Beim Kochen mit Barytwasser trübt sich die Flüssigkeit, mit essigs. Kupferoxyd entsteht ein brauner Niederschlag, mit salpeters. Silberoxyd tritt Reduction ein. Alkalische Kupferlösung wird beim Erwärmen nicht reducirt. Thonerdehydrat entzieht in der Wärme der Lösung Rhamnin. — Die weingeistige Lösung wird durch Bleisalze gelb gefällt. — Eisenchlorid färbt die Lösungen olivengrün, Nitroprussidnatrium beim Erwärmen dunkelbraunroth, Chlorkalklösung oder übermangans. Kali dunkelgrün. — Das Rhamnin ist spaltbar durch das Rhamniferment; Emulsin und Malzaufguß sind ohne Wirkung. Verdünnte Schwefelsäure spaltet es innerhalb 24 Stunden, rasch beim Erwärmen. Eine Lösung in concentrirter Schwefelsäure erleidet dieselbe Veränderung rasch bei gewöhnlicher Temperatur. Ausser dem ausgeschiedenen unlöslichen *Rhamnetin* befindet sich ein *gummiartiger Körper* in Lösung, der beim Kochen alkalische Kupferlösung reducirt. — Rhamninlösung färbte mit Alaun oder Zinnsalz gebeizten Thibet nur schlecht; sehr hübsche Färbungen jedoch erhält man, wenn man der Lösung etwas Rhamniferment beifügt. Das Rhamnetin verbindet sich also mit der Faser. — Die Analysen des

möglichst gereinigten, wenn auch nicht völlig stickstofffreien Rhamnins ergaben im Mittel: C 54,16; H 5,53; O 40,31 pC. (nahezu die Zusammensetzung des Quercitrins). Außerdem beschreibt Stein ein Gemenge von Rhamningerbstoff mit Rhamnin und Rhamningummi, das mit Kane's (1) *Xanthorhamnin* wesentlich übereinstimmte. Rhamnin.

C. Scheibler (2) beschreibt unter dem Namen „Metapectinsäure“ ein im Saft der Zuckerrüben vorkommendes Glucosid, das jedoch, wie Er selbst angiebt, wohl nicht Fremy's Metapectinsäure zu sein, ja nicht einmal zu den Pectinkörpern zu gehören scheint. (S. auch Rochleder S. 784.) — Diese „Metapectinsäure“ erhielt Er, indem Er das Mark (Rübenpreßlinge oder Diffusionsschnittlinge) mit Kalkmilch auf dem Wasserbade erhitzte, das gebildete Kalksalz sofort durch kohlens. Ammoniak zerlegte und die ammoniakalische Lösung mit basisch-essigs. Blei fällte u. s. w. und die mit Schwefelwasserstoff (3) abgeschiedene Säure mit Thierkohle entfärbte. Sie hat die Eigenschaften von Fremy's Metapectinsäure, doch giebt neutrales oder basisch-essigs. Blei mit den Lösungen der neutralen Alkalisalze erst auf Zusatz von Ammoniak Niederschläge. Die „Metapectinsäure“ besitzt, obschon eine starke Säure, keinen sauren, sondern nur einen faden Geschmack; sie krystallisirt nicht, zeigt bei stärkerer Concentration klebrige Beschaffenheit und giebt zuletzt eine farblose zersprungene Masse. Sie besitzt in ihren Lösungen ein spec. Gewicht, welches nahezu dem spec. Gewicht von Zuckerlösungen desselben Procentgehaltes gleich ist. Sie dreht die Polarisationssebene so stark nach links, daß durch 1 Th. „Metapectinsäure“  $1\frac{1}{3}$  Th. Rohrzucker optisch neutralisirt werden. Das Drehungsvermögen der Säure Pectinose.

(1) Vgl. Gmelin's Handb. VII, 1014. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 58, 108; Zeitschr. Chem. 1868, 438; zum Theil J. pr. Chem. CIII, 458; Bull. soc. chim. [2] X, 507. — (3) Zuweilen bleibt das Schwefelblei unter eigenthümlichen Bedingungen völlig gelöst; man muß dann die Zersetzung mit Schwefelsäure vornehmen.

**Pectinose.** bleibt unverändert, wenn man die Lösung mit Alkalien oder alkalischen Erden neutral oder alkalisch macht; sobald man sie aber mit starken organischen oder Mineral-Säuren einige Zeit erhitzt, geht die Linksdrehung in Rechtsdrehung über, indem die „Metapectinsäure“ sich in eine rechtsdrehende Zuckerart und eine andere organische Säure (die von Bleizucker gefällt wird) spaltet.

Zur Darstellung dieser *Pectinzucker* oder *Pectinose* genannten Zuckerart wird die durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure behandelte Lösung der „Metapectinsäure“ mit kohlen. Baryt neutralisirt, der schwefels. Baryt abfiltrirt und das Filtrat zu einem dünnen Syrup verdampft. Versetzt man diesen mit dem doppelten bis dreifachen Volum 90 procentigem Weingeist, so fällt das Barytsalz der durch die Spaltung entstandenen Säure als flockiger Niederschlag aus, während der Zucker gelöst bleibt und durch Krystallisation gewonnen werden kann. — Will man die Pectinose direct darstellen, so zerlegt man das Bleisalz der Metapectinsäure (aus den Rübenpresslingen) nicht mit Schwefelwasserstoff, sondern direct mit Schwefelsäure, versetzt das Filtrat nochmals mit verdünnter Schwefelsäure und verfährt wie oben. — Der Pectinzucker  $C_6H_{12}O_6$  krystallisirt in farblosen, glänzenden, meist um einen Punkt strahlenförmig geordneten Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung. Die Krystalle sind leicht zerbrechlich und knirschen zwischen den Zähnen. Sie schmecken angenehm süß, doch weniger süß als Rohrzucker. In kochendem Wasser ist der Zucker in großer Menge löslich, beim Erkalten krystallisirt jedoch der Ueberschuß sogleich aus. Vorsichtig erhitzt, schmilzt er bei  $160^\circ$  zu einer farblosen, durchsichtigen, beim Erkalten erhärtenden und durchsichtig bleibenden Masse; bei stärkerem Erhitzen entweichen weißse, sich zu einer stark sauren Flüssigkeit condensirende Dämpfe und es tritt Bräunung und Verkohlung ein, unter Verbreitung eines angenehmen, an gebratene Aepfel erinnernden Geruches. Die

Kohle verbrennt schwer. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt den Zucker in der Wärme; durch Salpetersäure wird er zu Oxalsäure oxydirt und konnte das Entstehen von Schleimsäure nicht beobachtet werden. Der Zucker löst alkalische Erden (Aetzkalk) zu einer farblosen schleimigen Lösung, die sich beim Stehen gelb färbt; beim Kochen tritt die Färbung sogleich ein, wobei sich wahrscheinlich dieselben oder ähnliche Producte bilden, wie der Traubenzucker sie liefert. Alkohol fällt aus der Zuckerkalklösung eine Kalkverbindung. Alkalien wirken wie Kalk. Der Pectinzucker dreht die Polarisationssebene stärker nach rechts als Rohrzucker; seine specifische Drehkraft ist für die Uebergangsfarbe ungefähr  $(\alpha) = + 118^\circ$ . Er reducirt die Fehling'sche Kupferlösung mit größter Leichtigkeit, und zwar reducirte 1 Mol. Pectinzucker im Mittel 5,58 Mol. Kupferoxyd zu Oxydul. Auch Silberoxyd wird reducirt und scheidet sich in ammoniakalischer Silberlösung beim Erhitzen im Wasserbad ein Silberspiegel ab.

Pectinose.

Nimmt man nach Scheibler an, daß sich beim Lagern der Rüben die Pectose in lösliche „Metapectinsäure“ umwandelt, so erklären sich leicht viele Fehler in den Zuckerbestimmungen. Andererseits ist auch durch die Umwandlung der „Metapectinsäure“ in „Pectinose“ die Ungenauigkeit der Inversionsmethode bei Rübensäften und Syrupen erklärt. — Die in den Zuckerfabriken zur Verwendung kommenden Säfte müßten hiernach möglichst frei von Rübenzellfasern (Pülpe) sein, da der beim Aufkochen mit Kalk (Scheidung) gebildete „metapectins.“ Kalk nicht mehr aus den Säften zu entfernen ist. Der Umstand, daß sich die verschiedenen Producte der Zuckerfabrikation zuweilen nicht mittelst basisch-essigs. Bleilösung klären lassen, wie es vor der optischen Zuckerprobe erforderlich ist, scheint auf der Anwesenheit „metapectins.“ Salze zu beruhen.

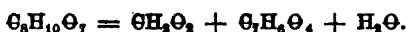
Rochleder (1) behandelte den *Pectinkörper*, der in *Pectinkörper*.

(1) Wien. Acad. Ber. LVII, 2. Abth., 71, 783; J. pr. Chem. CIII, 248;

**Pectinkörper.** der Rinde des Stammes und der Zweige von *Aesculus hippocastanum* enthalten ist, mit Kalihydrat. — Das wässrige Decoct dieser Rinde giebt mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag, der in essigsäurehaltigem Wasser zum Theil löslich ist; der unlösliche Theil enthält den Pectinkörper. Man zersetzt ihn mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, engt ein und setzt absoluten Alkohol zu, wodurch die Flüssigkeit zu einer gelblichen durchsichtigen Gallerte erstarrt, die man auspresst und in wenig siedendem Wasser löst. Die filtrirte Lösung wird mit Alkohol und etwas Salzsäure versetzt, und die Gallerte wieder ausgepresst und das Verfahren nochmals wiederholt. Zuletzt wird die Substanz mit Aetheralkohol von etwas Fett befreit. Der Pectinkörper zeigte (bei 120° getrocknet) die der Formel  $C_{23}H_{44}O_{22}$  entsprechende Zusammensetzung.

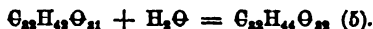
Die so gereinigte Pectinsubstanz wurde mit Kalilauge gekocht und in die so erhaltene Lösung von metapectins. Kali Stücke von Kalihydrat eingetragen. Es wurde das Erhitzen in einer geräumigen Silberschale so lange fortgesetzt, bis das Sieden in großen Blasen aufgehört hatte und die Masse beim Erkalten erstarrte. Diese braune Masse lieferte, mit Schwefelsäure destillirt, Ameisensäure. Der Rückstand (es wurde ungefähr die Hälfte abdestillirt) wurde von schwefels. Kali abfiltrirt und mit alkoholhaltigem Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ beim Abdestilliren eine braune Masse; diese löste sich in Wasser zu einer trüben Flüssigkeit, die mit Bleizuckerlösung gefällt wurde. Der zuerst fallende, in einem Gemisch von Essigsäure und Wasser unlösliche Niederschlag lieferte bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff Oxalsäure (entstanden durch Einwirkung des Kali's auf ameisens. Kali); der lösliche, später fallende Niederschlag lie-

ferte Protocatechusäure. — Phloroglucin und andere Pro-<sup>Pectinkörper.</sup>ducte entstehen hier nicht, die Metapectinsäure zerfällt bei der Einwirkung des Kali's in Ameisensäure und Protocatechusäure und man hat (wenn man die Formel der Metapectinsäure verdoppelt) die Gleichung :



Die Pectinkörper bilden sich also, nach Rochleder, aus Säuren von der Zusammensetzung der Aesciglyoxalsäure (1) unter Aufnahme von Kohlensäure.

Auch aus den *Kapseln* der Rofskastanienfrüchte isolirte Er einen Pectinkörper. — Kocht man die zerkleinerten Kapseln reifer Früchte mit Weingeist von 50 pC. und versetzt das Decoct mit Bleizucker, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, der Capsuläscinsäure (2), wenn solche im Decoct enthalten war, Gerbstoff (3), Teläscin (4)  $C_{18}H_{30}O_7$  und den Pectinkörper enthält. Wird dieser Niederschlag in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so bleibt die Pectinsubstanz neben Gerbsäure in Lösung, während das Teläscin, als unlöslich in Wasser, im Niederschlag zurückbleibt. Zersetzt man dagegen das Bleisalz in Alkohol, so erhält man das Teläscin in Lösung, die Pectinsubstanz im Niederschlag. — Der Pectinkörper, in Wasser und verdünntem Weingeist löslich, in Alkohol unlöslich, zeigte (bei 120° getrocknet) die Zusammensetzung  $C_{32}H_{48}O_{31}$ . Die Beziehung zum Pectinkörper der Rinde (siehe oben) ist also :



Als die Pectinsubstanz der Kapseln mit Wasser und Salzsäure drei Stunden im Wasserbad erhitzt wurde, gab sie

(1) Jahresber. f. 1867, 750. — (2) Jahresber. f. 1866, 691. — (3) Dasselbst. — (4) Jahresber. f. 1867, 750; f. 1862, 489. — (5) Die gefundenen Zahlen stimmen eigentlich genau zu den Formeln  $C_{32}H_{46}O_{30}$  und  $C_{33}H_{44}O_{31}$ , doch glaubt Rochleder obige Formeln vorziehen zu müssen, da sonst die Bildung der Metapectinsäure sich nicht erklären lasse.

**Pectinkörper.** eine Lösung, die mit Kupfervitriollösung und Kalihydrat in großem Ueberschuss versetzt einen bläulichgrünen Niederschlag lieferte. Dieser Niederschlag lieferte sammt der Flüssigkeit nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° nur Spuren von Kupferoxydul : es war also kein Zucker entstanden. — Rochleder glaubt, dass Scheibler (S. 779) gar keine Metapectinsäure unter den Händen gehabt habe.

**Tannengeir-  
stoff.**

F. Rochleder (1) berichtet über den Gerbstoff der Nadeln von *Abies pectinata*. — Die Nadeln waren Mitte December gesammelt. Sie wurden zuerst zur Entfernung von Wachs mit siedendem Weingeist behandelt und dann mit siedendem Wasser ausgezogen. Das wässerige Decoct wurde mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, in Wasser vertheilt und Essigsäurehydrat zugefügt. Es löste sich ein Theil auf, ein anderer blieb ungelöst. Die filtrirte Lösung wurde großentheils mit Ammoniak neutralisirt und dann Bleiessig zugesetzt. Der dadurch erhaltene Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit enthielt den Gerbstoff der Rofskastanie (2)  $C_{12}H_{12}O_6$ . — Der lösliche Gerbstoff kann ohne alle Anwendung von Wärme in die unlösliche Modification übergeführt werden. Wenn man eine concentrirte wässerige Lösung des Gerbstoffs mit Salzsäure versetzt, so lange dadurch noch eine Fällung entsteht, dann das sechs- bis achtfache Volum an Aether zuzügt, umschüttelt und in einem verschlossenen Gefäß das Gemisch 10 bis 12 Stunden stehen läßt, so ist der Gerbstoff vollständig in großen rehfarbenen Flocken abgeschieden. Man trennt ihn vom Aether, wäscht mit Wasser und läßt an der Luft trocknen.

(1) Wien. Acad. Ber. LVIII, 2. Abth., 169, 222; J. pr. Chem. CV, 123; Zeitschr. Chem. 1868, 728; Bull. soc. chim. [2] XI, 422. —

(2) Jahresber. f. 1866, 691.

Zerrieben stellt er ein rehfarbenes Pulver dar, welches in <sup>Tannengerbstoff.</sup> Wasser und Aether vollkommen unlöslich, in siedendem Alkohol in kleiner Menge löslich ist. Heißes Essigsäurehydrat löst ihn nicht. Kalilauge löst bei gewöhnlicher Temperatur nur Spuren, der nicht gelöste Theil färbt sich dabei dunkelrothbraun. Beim Kochen mit Kalilauge tritt völlige Lösung ein; diese Lösung ist nicht verschieden von einer Lösung des Kastanienroths in heißer Kalilauge. Der coagulierte Gerbstoff mit Salzsäure und Alkohol gekocht, giebt eine schön rothe Lösung; die Hauptmasse bleibt ungelöst. Mit Wasser und Salzsäure gekocht, wird er röthlich, löst sich jedoch nicht. Rochleder giebt dem unlöslichen Gerbstoff die Formel  $C_{52}H_{46}O_{23}$  und erklärt seine Entstehung nach der Gleichung:



P. Bolley und R. Bähr (1) fanden die Angabe von <sup>Gerbstoffe.</sup> Stenhouse (2), daß aus der Gerbsäure des Sumachs Gallussäure und Pyrogallussäure entstehe, den Angaben Wagner's (3) gegenüber bestätigt.

E. Luck (4) hält Seine Formel der Filixgerbsäure (5) gegen Grabowski (6) aufrecht.

J. Löwe (7) untersuchte die Bestandtheile von <sup>Catechu.</sup> *Catechu*, namentlich die *Catechusäure* und *Catechugerbsäure*. Erstere stellte Er wesentlich nach dem Verfahren von Neubauer (8) dar. Ihre Zusammensetzung fand Er nach dem Trocknen bei 100° nahe übereinstimmend mit Neubauer, drückt aber dieselbe durch die Formel  $C_{16}H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$  aus. Sie verliert das Wasser bei ihrem Schmelzpunkt (160°), wobei sie aber schon sich zu verändern beginnt.

(1) J. pr. Chem. CIII, 485; Zeitschr. Chem. 1868, 501; Bull. soc. chim. [2] X, 76. — (2) Ann. Chem. Pharm. XLV, 8. — (3) J. pr. Chem. XCIX, 294. — (4) Chem. Centr. 1868, 278. — (5) Jahresber. f. 1851, 558. — (6) Jahresber. f. 1867, 485. — (7) J. pr. Chem. CV, 32, 75; Zeitschr. Chem. 1869, 538. — (8) Jahresber. f. 1855, 497.



Catechu.

Dem durch Kochen mit verdünnten Säuren daraus entstehenden zimmtbraunen Niederschlag (Catechuretin) giebt Löwe die Formel  $C_{14}H_{12}O_6$ .

Der kalte wässrige Auszug von Catechu, welcher die s. g. Catechugersäure enthält, wurde verdampft, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, die Lösung mit Schwefelsäure, hierauf mit kohlen. Blei behandelt, filtrirt und nach Einleiten von Schwefelwasserstoff zur Syrupconsistenz eingedampft. Der Rückstand wurde wieder mit Wasser gekocht, filtrirt und die Lösung wieder eingedampft, zuletzt in möglichst wenig Weingeist gelöst und durch Zusatz von Aether ein flockiger Niederschlag gefällt. Die Lösung hinterließ beim Verdampfen ein Gemenge von Catechugersäure und Catechusäure; letztere blieb auf Zusatz von wenig Wasser ungelöst, der Rest wurde der Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen und die *Catechugersäure* durch Verdunsten als rothgelbe, gummiartige, zerreibliche Masse erhalten. Sie ist in Wasser löslich, wenig löslich in Aether, reichlich aber in einer Mischung von Aether und Weingeist.

Leimlösung erzeugt Fällung unter Coagulation, Brechweinstein einen hellgelben Niederschlag, Alkaloide milchweiße flockige Ausscheidungen, Wagner's (1) Cinchonin-Rosanilinlösung einen hellrothen flockigen Niederschlag, neutrales Eisenchlorid einen grünlichbraunen, olivenfarbigen flockigen Niederschlag, der auf Zusatz von Salzsäure ledergelb wird, neutrales Eisenchlorid und essigs. Natron eine graublaue, sich schwärzende Fällung. Essigs. Kupferoxyd giebt einen lederfarbigen flockigen Niederschlag, der durch Essigsäure verschwindet; eben so verschwindet durch Essigsäure die gelblich-weiße Fällung mit essigs. Zinkoxyd. Salpeters. Silberoxyd wird allmählig reducirt. In gleicher Weise werden Quecksilberoxydullösungen, Platin- und Goldlösung reducirt.

(1) Jahresber. f. 1866, 819.

Beim Erhitzen unter Kohlensäure schmilzt die feste Säure anfangs zu einer dünnen rothgelben Flüssigkeit, die sich später unter Entbindung von Wasserdämpfen verdickt, aufbläht und ein gelbes Liquidum ausstößt, das zu Prismen erstarrt (Brenzcatechin?). Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Catechugerbssäure entsprach der Formel  $C_{13}H_{14}O_6$ . — Erhitzt man die Catechugerbssäure mit 2 pC. Schwefelsäure enthaltendem Wasser, so scheidet sich schon in der Wärme, reichlicher beim Erkalten, ein dunkelbrauner harzartiger Körper ab, der mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst und durch Verdunsten als braune amorphe Masse erhalten wurde, die sich leicht zu einem hellbraunen Pulver zerreiben ließ. Dieser *Mimotannihydroretin* genannte Körper zeigte (bei 100° getrocknet) die Zusammensetzung entsprechend der Formel  $C_{13}H_{13}O_5$ . Er löst sich in Kalilauge mit gelbbrauner Farbe und wird durch Essigsäure wieder gefällt. Bildung von Zucker wurde bei seiner Entstehung nicht beobachtet. — Reine Catechugerbssäure hält sich an der Luft ziemlich unverändert. Nur die weniger reine Säure gab beim Stehen in Lösung, oder auf Zusatz von Wasser zur concentrirten Lösung, gelbe flockige Abscheidungen von *Catechuretinhydrat*. In diesem Falle löst sich schon die feste Säure nicht völlig klar auf; Gehalt an Kalk oder Alkali begünstigt die Abscheidung. Das Catechuretinhydrat  $C_{14}H_{14}O_6$  (bei 100° getrocknet) stellt braunrothe zerreibliche Stücke dar. Es findet sich schon im Catechu in größerer Menge. Durch Salzsäure oder Schwefelsäure wird es aus concentrirter Lösung als braunrothe, zähe, klebende Masse gefällt, die zuletzt zu einer kastanienbraunen amorphen Substanz austrocknet. Von Wasser wird diese wieder nach und nach unter bräunlicher Färbung gelöst, diese Lösungen geben mit Eisenchlorid grüne Flüssigkeiten, mit essigs. Eisenoxyd blauschwarze Fällungen. In alkalischen Lösungsmitteln löst sich das Catechuretinhydrat anfangs mit rother Farbe auf, die Lösungen nehmen jedoch beim Stehen bald einen braunen

**Catechu.** Ton an. Kohlens. Kali wirkt langsamer als Aetzkali, läßt aber die Farbe besser hervortreten und hinterläßt beim Verdunsten der Lösung eine tiefrothe Gallerte. — Die thierische Haut nimmt die Catechungerbsäure leicht auf und verwandelt sich in festes Leder.

Der durch Aether entstandene Niederschlag scheint Svanberg's (1) Rubin- und Japonsäure zu enthalten. Wir verweisen in Betreff dieser braunen, gallertartigen oder gummiartigen Körper, da die Untersuchung derselben keine bestimmten Resultate ergab, auf die Abhandlung. Die gegebenen Formeln sind nicht controlirt und wesentlich nur der Ausdruck der durch die Analyse gefundenen Werthe.

**Eigen-  
thümliche  
Pflanzen-  
stoffe.  
Indigblau.**

A. Baeyer (2) erhielt bei der Behandlung von *Indigblau* mit Salzsäure und Zinn zuerst eine Verbindung von Indigweiß mit Zinnoxidul als ein grünes Pulver, das bei längerem Erhitzen rein gelb wurde. Rührt man dieses mit wenig Wasser und Zinkstaub zu einem Teig an, so giebt es beim Erhitzen reichliche Mengen von *Indol*  $C_8H_7N$ . Baeyer bemerkt, daß das Indol hiernach die Muttersubstanz des Indigblaus sei. Insofern das Indigblau bei seiner Verwandlung in Indigweiß auf 8 G nur 1 H aufnehme, müsse die Formel  $C_{16}H_8N_2O$  verdoppelt (3) werden.

(1) Ann. Chem. Pharm. XXIV, 215; Berzelius' Jahresber. XVI, 196. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 17; Zeitschr. Chem. 1868, 200; Chem. Centr. 1868, 430; Bull. soc. chim. [2] X, 136. — (3) Hierfür spricht noch entschiedener die Existenz der als *Phöniceinschwefelsäure* bezeichneten Sulfosäure  $C_{16}H_8N_2O_2 \cdot 8O_2H$ , insofern viele Reductiionsproducte bekannt sind (s. B. Chinhydrin, Alloxantin u. s. w.), in welchen die Muttersubstanz ebenfalls nur 1 Aeq. Wasserstoff auf je 1 Mol. aufnimmt.

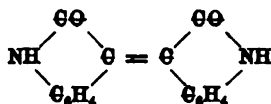
Baeyer giebt hiernach dem Indigblau die Constitu- Indigblau.  
tionsformel  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{.C}_2\text{HN} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{.C}_2\text{HN} \end{matrix} \Theta\Theta$ , indem er annimmt, daß zwei Indole durch 2 At. Sauerstoff in der Weise zusammengehalten werden, daß ein jedes Sauerstoffatom 1 Wasserstoffatom in der Seitenkette der Indole ersetze (1).

Stokvis (2) empfiehlt das Chloroform als vorzügliches Lösungsmittel für *Indigblau*. Bei der unvollkommenen Reduction des Blau's entstehe eine dem Indigbraun ähnliche Substanz, welche in Aether löslich sei, und sich durch Oxydation in Indigblau, durch Reduction in Indigweiß verwandele.

E. Filhol (3) giebt über *Chlorophyll* Folgendes an: Chlorophyll.

1) Alle Methoden zur Darstellung des Chlorophylls, bei denen Säuren angewandt werden, liefern nur die Zersetzungsproducte desselben. — 2) Die organischen Säuren, deren Einwirkung weniger lebhaft ist, zerstören die grüne Farbe der Chlorophylllösungen und spalten dasselbe in zwei Substanzen, deren eine sich in schwarzen Flocken abscheidet, während die andere mit schön gelber Farbe in Lösung bleibt. — 3) Die gelbe Substanz spaltet sich in Berührung mit concentrirter Salzsäure selbst wieder in eine feste gelbe Substanz, die durch Filtration abgeschieden werden kann, und eine blaue, die in Lösung bleibt. Letztere wird gelb, wenn man die Salzsäure neutralisirt. —

(1) Es erscheint wahrscheinlicher, daß das Indigblau zwei gleiche Atomgruppen, durch zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome zu einem Molecul vereinigt enthält, welche bei dem Uebergang in Indol oder Isatin sich trennen, z. B.:



A. S.

(2) N. Rep. Pharm. XVII, 750. — (3) Compt. rend. LXVI, 1218; Institut. 1868, 226; Zeitschr. Chem. 1868, 569; Ann. ch. phys. [4] XIV, 382; Bull. soc. chim. [2] X, 425.

**Chlorophyll.** 4) Die feste gelbe Substanz, die durch Salzsäure abgeschieden wird, erlangt auch die Fähigkeit, sich in Berührung mit Säuren blau zu färben, wenn sie einige Minuten an der Luft mit etwas Kali, Natron oder Baryt gekocht wird. — 5) Die grünen Pflanzentheile enthalten stets neben Chlorophyll die beiden gelben Substanzen. Man erhält leicht eine Lösung derselben, wenn man Chlorophylllösung mit einer ungenügenden Menge Thierkohle entfärbt. — 6) Die jungen Triebe verschiedener Arten von Evonymus (Fam. d. Rhamneen, Spindelbaum) enthalten nur die gelben Substanzen, ohne Spur von Chlorophyll. — 7) Die feste braune Substanz, die sich auf Zusatz von Oxalsäure aus einer Chlorophylllösung abscheidet, ist reich an Stickstoff. Sie ist identisch mit der von Miller und Morot (1) als Chlorophyll beschriebenen Substanz. — 8) Die Lösungen dieser braunen Substanz besitzen in hohem Grade den für Chlorophyllösungen beobachteten Dichroismus. Die Lösungen der gelben Substanz zeigen diese Eigenschaft nicht. — 9) Die Lösungen der braunen Substanz nehmen unter dem Einflusse der ätzenden Alkalien und der Luft eine orangegelbe Färbung an, die durch Sauerstoffabsorption bald in grün übergeht. — 10) Gewisse Metalloxyde und besonders Zinkoxyd, in Kalilauge gelöst, begünstigen diese Oxydation sehr. Man kann mit Hülfe einer organischen Säure den grünen Farbstoff auf Zeuge niederschlagen; doch wird dieses schöne Grün durch Luft und Licht rasch zerstört. — 11) Die Blätter der Pflanzen, die auf ihrer ganzen Oberfläche roth, braun oder violett gefärbt sind, besitzen darunter stets grüne Farbe im Frühjahr, gelbe Farbe im Herbst. Man kann sich davon überzeugen durch ein Gemisch von schwefliger Säure und Aether, welches das Cyanin der oberen Zellen entfärbt und das darunter befindliche Grün oder Gelb zum Vorschein kommen läßt.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 562.

A. Rommier (1) fand in dem grünlich-blauen abgestorbenen Holze, aus dem Fordos (2) seine Xylochloersäure erhielt, einen anderen, *Xylindein* genannten Farbstoff. — Zur Darstellung wird das getrocknete und gepulverte Holz mit 1 procentiger Kali- oder Natronlauge mehrmals ausgezogen, und die filtrirten und abgepressten Auszüge mit Salzsäure gefällt. Der so erhaltene voluminöse Niederschlag wird mit schwach saurem Wasser ausgewaschen. Aus 1 Kilogr. Holz werden so im Mittel 60 bis 80 Grm. trockener Niederschlag erhalten, der mit 20 Grm. Kali in 1 Liter Wasser gelöst und hierauf mit 2 Liter 85 gradigem Alkohol und  $\frac{1}{2}$  Liter gesättigtem, kalk- und magnesiafreiem Salzwasser behandelt wird. Es wird so das Xylindein gefällt, während die Humussubstanzen in Lösung bleiben. Diese Behandlung wird mehrmals wiederholt, bis der Alkohol keine Humussubstanz mehr enthält. Die Masse wird dann mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst, mit Salzsäure ausgefällt und unter der Luftpumpe getrocknet. — Das so erhaltene Xylindein enthielt 50,23 pC. C, 5,33 pC. H, 2,63 pC. N, 41,81 pC. O und Spuren von Eisen und Kalk. Es ist fest, amorph, dunkelgrün; Wasser löst es (in wasserhaltigem Zustand) mit prächtig grünblauer Farbe leicht auf; durch Kochsalz und durch Säuren, ausgenommen die Essigsäure, wird es aus dieser Lösung grün gefällt. In Alkalien und kohlens. Alkalien löst es sich äußerst leicht mit grüner, bei vorwaltendem Alkali grüngelber Farbe, während die Xylochloersäure unlöslich ist. Concentrirte Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure lösen es unter rascher Zersetzung. Mit Kalk und Magnesia bildet es einen in Wasser, Alkohol u. s. w. unlöslichen Lack. Es ist unlöslich in starkem Alkohol, Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff und Benzol; Chloroform nimmt in Berührung

(1) Compt. rend. LXVI, 108; J. pr. Chem. CVII, 120; Zeitschr. Chem. 1868, 253; Chem. Centr. 1868, 430. — (2) Jahresber. f. 1868, 564.

**Xylindrin.** mit dem wasserhaltigen Xylindrin schwach blaue Farbe an. Wie der Indigo wird es durch alkoholische Kalilauge und Glucose reducirt. Die Lösung wird braun, an der Luft jedoch wieder grün und setzt dann die Masse gelatinös ab. Auf Seide und Wolle fixirt es sich leicht ohne Beizmittel und färbt sie blaugrün.

**Fette.** Th. Wimmel (1) stellte Versuche an über den Schmelzpunkt der Fette und ihr Verhalten beim Erstarren, deren allgemeine Resultate schon S. 8 mitgetheilt wurden. Wimmel giebt das Specielle in folgender Tabelle :

	schmilzt bei :	erstarrt bei :	erwärmt sich dabei auf :
<b>a) Eigentliche Fette :</b>			
<i>Rindertalg :</i>			
frischer	48°	33°	36-37°
älterer	43 $\frac{1}{2}$ °	34°	38°
<i>Hammeltalg :</i>			
frischer	47°	36°	40-41°
alter	50 $\frac{1}{2}$ °	39 $\frac{1}{2}$ °	44-45°
<i>Schweinschmalz</i>	41 $\frac{1}{2}$ -42°	30°	32°
<i>Butter :</i>			
frische	31-31 $\frac{1}{2}$ °	19-20°	19 $\frac{1}{2}$ -20 $\frac{1}{2}$ °
Fals-	32 $\frac{1}{2}$ °	24°	25 $\frac{1}{2}$ °
<i>Japanwachs</i>	53 $\frac{1}{2}$ -54 $\frac{1}{2}$ °	40 $\frac{1}{2}$ -41°	45 $\frac{1}{2}$ -46°
<i>Cacaobutter</i>	33 $\frac{1}{2}$ -34°	20 $\frac{1}{2}$ °	27-29 $\frac{1}{2}$ °
<i>Cocosöl</i>	24 $\frac{1}{2}$ °	20-20 $\frac{1}{2}$ °	22-23°
<i>Palmöl :</i>			
frisches, weiches	30°	21°	21 $\frac{1}{2}$ °
„ , härteres	38°	24°	25°
altes	42°	38°	39 $\frac{1}{2}$ °
<i>Muscabutter</i>	43 $\frac{1}{2}$ -44°	33°	41 $\frac{1}{2}$ -42°.
<b>b) Fettähnliche Substanzen :</b>			
<i>Bienenwachs :</i>			
gelbes	62-62 $\frac{1}{2}$ °	erstarren gleich unter dem Schmelzpunkt ohne Er- wärmung.	
weißes	63-63 $\frac{1}{2}$ °		
<i>Wallrath</i>	44-44 $\frac{1}{2}$ °		

(1) In der S. 8 angeführten Abhandlung.

Das *Carnahubawachs* schmilzt nach P. Berard (1) bei 84°. Es ist in Alkohol nicht völlig löslich. Der in Alkohol lösliche Theil ist *Cerotinsäure* (Schmelzpunkt 77°), die durch Umkrystallisiren sehr leicht rein erhalten wird. — Das hiervon befreite Wachs, ein *Aether*, schmilzt bei 86° und liefert mit schmelzendem Kali eine mit wenig Wasser leicht abzuscheidende nicht schmelzbare harte Masse. Diese giebt an Aether einen beim Erkalten krystallisirenden Körper ab, der bei 88° schmilzt, den *Alkohol* des verseiften Aethers. Man kann ihn auch durch Auflösen der Seife in viel Wasser und Fällen der milchigen Flüssigkeit zugleich mit der Barytseife im Niederschlag bekommen, dem er durch Alkohol entzogen wird. — Die Kali- und Barytseife, unlöslich in Aether und Alkohol, liefern bei Zersetzung mit Salzsäure eine bei 75° schmelzende *Säure*. Sie schwimmt auf der Oberfläche der Lösung der Chlormetalle und erstarrt zu einem festen Kuchen beim Erkalten.

Wachs.

W. G. Smith (2) untersuchte ein schwarzes, aus Madras eingeführtes Wachs (vielleicht von schwarzen Bienen, die ihre Nester unter der Erde haben). Es bestand aus zwei Schichten: die obere ist pechschwarz, von muschelartigem Bruch und 0,985 spec. Gewicht, die untere braunschwarz, von körnigem Bruch und 1,462 spec. Gewicht. Die obere Schicht schmilzt bei 64°,5. — Es wurde zuerst mit siedendem Alkohol, dann mit Aether erschöpft. Der Rückstand bildet mit Chloroform sofort eine undurchsichtige syrupartige Flüssigkeit. Mit ätzendem Alkali erhitzt entwickelt er Ammoniak. Die ätherische Lösung enthielt eine leicht schmelzende, in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform leicht lösliche, ebenfalls stickstoffhaltige braune Masse, die von alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen

Schwarzes  
Wachs.

(1) Bull. soc. chim. [2] IX, 41; Zeitschr. Chem. 1868, 415; Chem. Centr. 1868, 928. — (2) Chem. News XVII, 250; Bull. soc. chim. [2] X, 328.



Schwarzes  
Wachs.

wird. Die alkoholische Lösung enthielt Cerotinsäure, die sich beim Erkalten abschied, und lieferte beim Eindampfen das Cerolein. — Die Zusammensetzung des Waxes war :

Cerolein . . . . .	15,064
Cerotinsäure . . . . .	63,602
In Aether löslicher Farbstoff . .	17,088
In Aether unlöslicher Farbstoff .	4,253.

Carvol.

S. Arndt (1) theilt in einer vorläufigen Notiz mit, daß das *Carvol* (aus Kümmelöl), wenn es im feuchten Zustand dampfförmig über erhitzten Zinkstaub geleitet und hierauf mit Natrium behandelt wird, ein Gemenge zweier *Kohlenwasserstoffe* liefert, deren *einer* bei 173° siedet und der Formel  $C_{10}H_{16}$  entspricht, während der *andere*, bei 176 bis 178° siedende Theil der Formel  $C_{10}H_{14}$  entspricht. Letzterer scheint mit dem *Cymol* (aus Römisch-Kümmelöl) identisch zu sein; er giebt, wie auch der erstere, mit chroms. Kali und Schwefelsäure reichliche Mengen von Terephtalsäure.

Cicuten.

A. H. van Ankum (2) berichtet über die Bestandtheile der Wurzel von *Cicuta virosa*. Er erhielt aus 75 Kilogramm. Wurzeln 90 Grm. ätherisches Oel. Dasselbe war neutral und enthielt weder einen Aldehyd noch einen zusammengesetzten Aether. Es wurde daraus durch fractionirte Destillation ein Oel erhalten, das nach Analyse und Dampfdichtebestimmung (gefunden 4,809, berechnet 4,79) die Formel  $C_{10}H_{16}$  besitzt, mithin zu den Camphenen gehört. Dieses *Cicuten* siedet bei 166°, hat das spec. Gewicht 0,87038 bei 18°, löst sich in 4,82 Th. Weingeist (vom spec. Gewicht 0,84) und in 8,65 Th. Weingeist (von 0,85 spec. Gewicht), ist mit absolutem Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen mischbar. Es dreht die Polarisationssebene nach

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 208; Zeitschr. Chem. 1868, 780. — (2) J. pr. Chem. OV, 151; Zeitschr. Chem. 1869, 248; Bull. soc. chim. [2] XII, 68.

rechts (für gelbes Licht  $\alpha = + 14^{\circ},7$ ), verbindet sich mit Wasser (bei Anwendung einer Mischung von 1 Th. Salpetersäure, 3 Th. Weingeist von 85 pC. und 4 Th. Cicuten) zu einem Hydrat, das Geruch und Krystallform des Terpentinsäurehydrates besitzt; mit Salzsäuregas bildet es eine flüssige, in einer Kältemischung erstarrende Verbindung, mit Chlor ein zähes Substitutionsproduct  $C_{10}H_{12}Cl_4$ . Mit Nitroprussidnatrium giebt es beim Kochen einen grünen oder bläulich-grünen Niederschlag; mit einer größeren Menge Jod plötzlich vermischt, explodirt es. Ein Alkaloid ist in der Wurzel nicht enthalten; auch gelang es Anikum nicht, den giftigen Bestandtheil zu isoliren.

Cicuten.

E. G. Straufs (1) hat den jetzt gewöhnlich im Handel vorkommenden *Copaivabalsam*, der als *Maracaibobalsam* bezeichnet wird, näher untersucht. Er ist von syrupdicker Consistenz, weingelber Farbe und hat ein spec. Gewicht  $= 0,990$  bei  $15^{\circ}$ . Mit Weingeist, Aether oder Benzol mischt er sich in allen Verhältnissen, ebenso mit concentrirtem wässerigem Ammoniak. Durch kochende Natronlauge wurde das ätherische Oel von den harzartigen Theilen befreit und hierauf nach dem Trocknen über Chlorcalcium rectificirt. Sein spec. Gewicht ist  $0,921$  bei  $10^{\circ}$ ; es siedet bei  $250$  bis  $260^{\circ}$ . Es ist in etwa 3 Th. absolutem Weingeist löslich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_8H_8$ , doch ist sein Moleculargewicht  $C_{20}H_{22}$ , insofern Straufs die Dampfdichte desselben bei  $300^{\circ}$  zu  $9,5$  fand.

Copaiva-  
balsam.

Die von dem Oel getrennte Natronlauge schied auf Zusatz von Salmiaklösung einen reichlichen Niederschlag ab, und die davon abfiltrirte Lösung gab nach dem Uebersättigen mit Salzsäure einen farblosen krystallinischen Niederschlag. Derselbe bestand aus einer von Straufs als *Metacopaivasäure* bezeichneten Säure, deren Zusammen-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 148; Zeitschr. Chem. 1869, 301; Bull. soc. chim. [3] XI, 502.

Copaiva-  
balsam.

setzung der Formel  $C_{23}H_{34}O_4$  entspricht. Sie bildet weisse Krystallblätter, die in Wasser unlöslich, in Weingeist, sowie in Aether leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 205 bis 206°. Das durch Fällen dargestellte Silbersalz entspricht der Formel  $C_{23}H_{33}AgO_4 + H_2O$ . Es verliert das Wasser erst bei 150°. Das als bläulich-grüner Niederschlag erhaltene Kupfersalz entsprach der Formel  $C_{23}H_{33}CuO_4 + H_2O$ .

Die Metacopaivasäure scheint mit der von C. Werner (1) aus Gurgunbalsam (Woodöl) dargestellten und als Gurgunsäure bezeichneten Säure identisch zu sein, doch fand Werner den Schmelzpunkt seiner Säure bei 220°.

Der Maracaibobalsam ist daher in Betreff seiner Harzsäure von dem gewöhnlichen Copaivabalsam verschieden und nähert sich mehr dem Gurgunbalsam.

Pikrotoxin.

H. Köhler (2) machte Mittheilungen über *Pikrotoxin*. Der Abhandlung, welche grösstentheils längst Bekanntes enthält, entnehmen wir Folgendes. Der wässrigen Lösung wird es durch Schütteln mit Aether nur entzogen, wenn diese freie Säuren enthält. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer gold- oder ockergelben, fast crocusfarbigen Flüssigkeit, wird aber in der Siedehitze durch Schwefelsäure verkohlt. Ein mit Kalibichromat befeuchteter Glasstab erzeugt in dieser Lösung blaviolette Streifen, welche confluiren, schmutzig braunviolett, dann braungrün werden und schliesslich eine apfelgrüne Flüssigkeit entstehen lassen. Diese giebt beim Verdünnen mit Wasser keinen Bodensatz. Die gelbe Farbe der Lösung in Schwefelsäure verschwindet auf Zusatz von Salpetersäure sofort. Verdampft man die Salpetersäure vorsichtig, so färbt sich die Lösung wieder gelb

(1) Jahresber. f. 1862, 461. — (2) N. Rep. Pharm. XVII, 198.

und gelingt die Reaction mit chroms. Kali fast eben so gut, als vorher. In concentrirter Salpetersäure löst sich Pikrotoxin farblos. Auf Zusatz von Kalibichromat resultirt eine mahagonibraune, beim Kochen im Wasserbad und Ammoniakzusatz unverändert bleibende Flüssigkeit. Setzt man der salpeters. Lösung etwas Zinnchlorür bei, so tritt keine Farbenreaction ein (Unterschied von *Brucin*). Verdunstet man einige Pikrotoxinkrystalle mit officineller Phosphorsäure vorsichtig, so entsteht ein *schmutzigbraun-violetter* Fleck, während sich Geruch nach chinesischer Tusche entwickelt. Die Lösung in Natronlauge reducirt Kupferlösung. Mischt man gepulvertes Pikrotoxin mit 3 bis 5 Th. reinstem Salpeter, setzt dann ein bis zwei Tropfen concentrirte Schwefelsäure zu und macht diese Mischung rasch mit Natronlauge stark alkalisch, so wird sie vorübergehend ziegelroth gefärbt. (Auch bei Anwendung völlig reinen Pikrotoxins.) Die auf diese Eigenschaften gegründete Nachweisung des Pikrotoxins (besonders in Bier) ist in der Abhandlung näher beschrieben.

F. Goppelsröder (1) wies durch zahlreiche Versuche nach, daß die thonerdefreien, alkoholischen oder ätherischen Auszüge des Kubaholzes (2) nicht fluoresciren, wohl aber, wenn sie unter Zusatz einer Säure mit einem löslichen Thonerdesalze versetzt werden. Der Kubaholzthonerdelack löst sich in salzsäurehaltigem Alkohol zu einer prachtvoll grün fluorescirenden Flüssigkeit. Die Lösungen des Morins und Maclurins fluoresciren für sich allein nicht. Versetzt man aber Morinlösung mit etwas Thonerdesalzlösung, so tritt die Fluorescenz ein; ebenso bei Anwesenheit von etwas Thonerde. Das reine Maclurin besitzt diese Eigenschaft nicht. — Vermittelst dieses Verhaltens läßt

Morin.

(1) J. pr. Chem. CIV, 10; Pogg. Ann. CXXXIV, 152; Zeitschr. Chem. 1868, 607; Bull. soc. chim. [2] X, 491. — (2) Jahresber. f. 1867, 770.

**Morin.** sich  $\frac{1}{6000}$  Mgrm. Morin in 1 CC. Alkohol leicht nachweisen durch die grüne Färbung des Lichtkegels, der durch eine Linse in die Flüssigkeit geworfen wird; ebenso läßt sich  $\frac{1}{600}$  Mgrm. Thonerde als Salz in 1 CC. Wasser gelöst durch Morinlösung nachweisen. — Andere Metallsalze scheinen die Fluorescenz nicht zu bewirken; sie scheint auf der Bildung von Morinthonerde zu beruhen. — Durch oxydirende Agentien, z. B. salpeters. Silberoxyd (in der Kälte), Kali oder Natron wird das Morin in eine gelb fluorescirende Substanz verwandelt; doch scheint die Oxydation leicht weiter zu gehen.

**Atractyl-  
saura.**

In der Wurzel von *Atractylis gummifera* L. ist nach Lefranc (1), neben Inulin, linksdrehenden Zuckerarten, einem Balsam, Asparagin (im Mai), das sauer reagirende Kalisalz einer Säure enthalten, die in sich die Elemente der Schwefelsäure, Valeriansäure und einer linksdrehenden Zuckerart vereinigt. Zu seiner Darstellung wird die trockene Wurzel mit siedendem Wasser ausgezogen, die Lösung eingedampft und der Rückstand mit 85 procentigem Alkohol ausgezogen. Aus dieser Lösung krystallisirt beim Eindampfen das *atractyls. Kali*  $2(\text{KO})\text{HO}, \text{S}_4\text{O}_{12}, \text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{O}_{20}$  in kurzen, zarten, doppelt-brechenden prismatischen Nadeln, die farb- und geruchlos, von bitterem Geschmack, in Wasser und verdünntem Alkohol löslich sind und die Polarisations-ebene nach links drehen ( $\alpha = -5^{\circ},77$ ). Die verdünnte Lösung wird durch Chlorbaryum nicht gefällt, aus der concentrirten fällt *atractyls. Baryt*, löslich bei Ueberschuß von Wasser oder auf Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure. Wird die Lösung dagegen mit Salzsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt, so bildet sich Schwefelsäure, Valeriansäure und ein alkalische Kupferlösung reducirender Zucker; bei längerem Kochen scheidet sich ein flüssiges, in der Kälte

(1) Compt. rend. LXVII, 954; Zeitschr. Chem. 1869, 94; Chem. Centr. 1869, 478; J. pr. Chem. CVII, 181; Bull. soc. chim. [2] XI, 499.

erstarrendes Harz aus. — Zur Darstellung der freien *Atractylsäure* wird aus der Lösung des Kalisalzes durch basisch-essigs. Blei das basische Bleisalz gefällt und dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Sie ist äußerst löslich in Wasser; ihre Lösung ist farb- und geruchlos, von sehr saurem, zusammenziehendem, bitterem und zuckerartigem Geschmack, röthet Lackmus und wird durch Chlorbaryum nicht gefällt. Beim Erhitzen liefert sie Schwefelsäure, Valeriansäure, einen Zucker und ein Harz. Sie ist dreibasisch und hat (nach den Analysen des Silber-, Kali- und Barytsalzes) die Formel  $3\text{HO}, \text{S}_4\text{O}_{12}, \text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{O}_{30}$ . — Die trockene Wurzel enthält 0,5 pC. an Kalisalz (die frische 0,1 pC.).

Atractylsäure.

Dubrunfaut (1) hat das in dem Malz enthaltene Ferment durch Fällen des Malzauszugs mit dem doppelten Volum 90procentigen Alkohols dargestellt, mit dem Namen *Maltin* belegt, indem er bemerkt, daß es weit wirksamer als die nach Payen's und Persoz' Methode aus dem Malzauszug dargestellte *Diastase* sei, und daß es mit Galusgerbsäure eine unlösliche Verbindung gebe, welche noch die Wirksamkeit des Ferments besitze. Das Maltin sei im Stande, sein ein- bis zweimal hunderttausendfaches Gewicht an Stärkmehl flüssig zu machen. Gutes Malz enthalte nicht weniger als 1 pC. Maltin. Das nach Payen's und Persoz' Verfahren dargestellte Ferment werde durch die zu seiner Reinigung angewendete Behandlung größtentheils verändert.

Maltin.

Payen (2) erwiedert hierauf, daß er deshalb später eine Methode der Isolirung der Diastase beschrieben (3) habe, welche diese Veränderungen möglichst zu vermeiden sucht.

(1) Compt. rend. LXVI, 274; Chem. Centr. 1868, 1026; Zeitschr. Chem. 1868, 351; Bull. soc. chim. [2] X, 54. — (2) Compt. rend. LXVI, 460; Chem. Centr. 1868, 1028. — (3) Jahresber. f. 1866, 662.

Pflanzen-  
chemie und  
Pflanzen-  
analysen.  
Rechen-  
blätter.

W. Gintl (1) berichtet über einige Bestandtheile von *Fraxinus excelsior* L. — Die gegen Ende des Frühljahrs gesammelten Blätter wurden mit heissem Wasser erschöpft und der dunkelbraune Aufguss nach dem Erkalten zuerst mit neutralem, dann mit basisch-essigs. Bleioxyd fractionirt gefällt. Die so erhaltenen acht Fractionen wurden mit Schwefelwasserstoff zerlegt u. s. w. — Aus den ersten Antheilen des mit neutralem essigs. Bleioxyd entstandenen Niederschlags wurde neben *Fett*, *Pectin* und einem *harzartigen Körper* eine *krystallisirbare Säure* (welche sich bei späterer (2) Untersuchung als optisch unwirksame Aepfelsäure (3) ergab) erhalten; die letzten Antheile hiervon, sowie die mit basisch-essigs. Bleioxyd erhaltenen Fractionen enthielten einen eigenthümlichen *Gerbstoff* und noch folgende zwei Stoffe. Die nach dem Abfiltriren vom Schwefelblei erhaltene gelbliche Flüssigkeit giebt nämlich nach dem Einengen auf Zusatz von Alkohol einen anfangs flockigen, krystallinisch werdenden Niederschlag von *Inosit* (auf 50 Pfd. Blätter 10 Grm.). Dieser wurde mit Thierkohle entfärbt und wurden durch langsames Verdunsten einer kalt gesättigten wässerigen Lösung sehr hübsche Krystalle  $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$  erhalten. Nach Zepharovich's Messungen sind es monoklinische Prismen, wobei  $a : b : c = 1,0872 : 1 : 1,5602$  und der Achsenwinkel  $ac = 68^\circ 21'$  beträgt. Dieselben verlieren beim Liegen an der Luft ihr Krystallwasser nach und nach vollständig. Eine bei  $10^\circ,5$  gesättigte wässrige Lösung vom spec. Gewicht 1,028 enthält 6,347 pC. wasserfreien oder 7,61 pC. krystallisirten Inosit. Versuche, den Inosit mit nascirendem Wasserstoff in eine wasserstoffreichere Verbindung überzuführen, mislangen. — Der schwefelbleihaltige Nie-

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LVII, 769; J. pr. Chem. CIV, 491; Zeitschr. Chem. 1869, 377; Bull. soc. chim. [2] XI, 503; Chem. Centr. 1869, 230. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 51; J. pr. Chem. CVI, 489. — (3) Vgl. Garot, Jahresber. f. 1853, 409.

derschlag, wovon die inosithaltige Flüssigkeit abfiltrirt war, gab an kochenden Alkohol *Quercitrin* ab. — Nach dem Ausfällen des Aufgusses mit neutralem und basischem Bleioxyd resultirte eine klare Flüssigkeit, in der durch Ammoniak ein bedeutender weißer Niederschlag entstand, der mit Kohlensäure zersetzt wurde. In der vom kohlens. Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit war *Mannit* enthalten (auf 50 Pfd. Blätter 60 Grm.). In der Mutterlauge hiervon fand sich eine *gummiähnliche Substanz*, sowie *Krümelzucker*. — Fraxin und Fraxetin konnten in den Blättern nicht nachgewiesen werden, ebenso keine Chinasäure. — In der Rinde (ebenfalls im Frühjahr gesammelt) fand sich außer einem harzartigen Körper, Fraxin und Fraxetin, dagegen kein Quercitrin.

Eschen-  
bitter.

J. E. de Vry und E. Ludwig (1) untersuchten den <sup>Upas</sup> Antiar. Milchsaft der *Antiaris toxicaria* Lechen. Der Milchsaft ist von weißer Farbe, mit einem Stich ins Gelbliche, dünnflüssig, vom spec. Gewicht 1,06 bei 22°. Er mischt sich mit Wasser; beim Schütteln mit Aether erhält man zwei Schichten. Er enthält kein Eiweiß, sondern wohl Pflanzencasein. — Aus 100 Th. Saft erhält man beim Eindampfen 37,9 Th. feste Substanz, in Form eines braunen Harzes mit muscheligem Bruche, wovon 0,62 Th. unverbrennlich sind. Von dem Rückstand löste Benzol oder leichtflüchtiges Steinöl etwa 30 pC., hierauf absoluter Alkohol 23 pC. — Die Lösung in Steinöl wurde eingedampft, mit Natronlauge verseift, die Seife mit Kochsalz ausgesalzen und hierauf mit Alkohol ausgezogen, wobei der größte Theil in Lösung geht, während eine *caoutchoucähnliche Masse* zurückbleibt. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit Aether behandelt; es geht Harz und

(1) Wien. Acad. Ber. LVII (zweite Abth.), 56; J. pr. Chem. CIII, 253; Chem. Centr. 1868, 144; Instit. 1868, 198; Zeitschr. Chem. 1869, 861; Bull. soc. chim. [2] XI, 177.



Upas Antiar. *ölsaures* Natron in Lösung, während die Seifen der fetten Säuren (*Palmitinsäure*, *Stearinsäure*) ungelöst bleiben. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich zuerst das *krystallisirte Antiarharz* in weissen, federförmigen, seideglänzenden Krystallen ab. Es ist indifferent, verändert sich an der Luft nicht, enthält kein Krystallwasser und schmilzt weit über 100° zu einem farblosen, nach dem Erkalten spröden Harzkuchen. Es lässt sich aus Aether, kochendem Alkohol oder Steinöl umkrystallisiren und enthält 83,86 pC. C, 11,88 pC. H, 4,26 pC. O. In der Mutterlauge bleibt, nach der Entfernung des ölsauren Natrons, noch ein *amorphes Harz* zurück. — Der Rückstand, der beim Verdampfen des alkoholischen Auszugs erhalten wurde, löst sich in Wasser vollständig; die Lösung wurde mit basisch-essigs. Blei versetzt und so das Bleisalz einer *Säure* ausgefällt, welche mit Baryt ein lösliches Salz bildet. Das Filtrat wurde von Blei befreit und eingedampft, und so krystallinische Blättchen von *Antiarin* erhalten (etwa 4 pC.). Die Mutterlauge enthielt noch einen zuckerartigen Körper, der sehr zerfließlich ist, sich in absolutem Alkohol, aber nicht in Aether löst, alkalische Kupferlösung beim Kochen reducirt und optisch inactiv ist. Das Antiarin, aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, bildet farblose glänzende Blättchen, die bei 100° ihr Krystallwasser (11,32 pC.) verlieren. Das trockene Antiarin enthält 61,23 pC. C, 8,09 pC. H und 30,68 pC. O. Auf dem Platinblech verbrennt es ohne Rückstand mit dem Geruch, der auch beim Verbrennen des Zuckers auftritt. Es reagirt neutral, verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren; die Lösungen der schweren Metallsalze bringen keine Veränderung hervor. Eine wässrige Lösung von Gold- oder Platinchlorid löst das Antiarin ohne Veränderung; concentrirte Schwefelsäure löst es zu einer intensiv gelbbraunen Flüssigkeit. Ammoniakalische Silberlösung wird reducirt, besonders beim Erwärmen. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure scheidet sich ein gelbes Harz aus,

während Zucker in Lösung bleibt, der eine dem Traubenzucker entsprechende Menge Kupferoxyd reducirt.

P. Bolley, Suida und Lange (1) erhitzen gepulverte Curcumawurzel im Dampfstrom und rectificirten hierauf die auf dem Destillate schwimmenden Oeltropfen. Einzelne Tropfen gingen schon bei 130 bis 135° über, grössere Mengen zwischen 220 und 250°. Bei 250° kocht das Oel und wenige Grad darüber tritt unter starkem Aufwallen Zersetzung ein. Erwärmt man nicht über 245°, so bleibt ein terpeninartiger bräunlicher Körper von scharfem Geruch zurück. Die Zusammensetzung des zwischen 230 und 250° übergehenden Oeles, des *Curcumols*, entspricht sehr nahe der Formel  $C_{10}H_{15}O$ . Nimmt man mit Bolley die Formel  $C_{10}H_{14}O$  an, so wäre es dem Carvol und Thymol isomer. Es giebt wie das Carvol mit weingeistigem Schwefelammonium einen krystallinischen Körper. — Das so mit Wasser ausgezogene Wurzelpulver ergab bei *partiellen* Fällungen mit weingeistiger Bleizucker-, zuletzt mit Bleiessiglösung verschieden gefärbte Niederschläge (gelb bis orange). Die daraus dargestellten Farbstoffe zeigten aufser der Farbenverschiedenheit auch verschiedenen Schmelzpunkt (48 bis 120°). Die Analyse des bei 120° schmelzenden Körpers ergab 69,07 C; 6,40 H; 24,53 O.

Curcuma.

J. Trapp (2) destillirte die frisch gesammelten Blätter und Blüten des wilden Rosmarins oder Porst' (*Ledum palustre* L.) mit den Wasserdämpfen, und erhielt so eine krystallinisch-fettige Masse von weißgelber Farbe, durchdringendem und betäubendem Geruch, brennendem Geschmack, schwach saurer Reaction. Aus 1000 Pfunden wurden 26 Unzen dieses Oels erhalten. Es besteht aus zwei Theilen : einem flüssigen, hellgelben, und einem

Porst.

(1) J. pr. Chem. CIII, 474; Zeitschr. Chem. 1868, 499. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. VII, 637; Zeitschr. Chem. 1869, 350.

**Port.** festen krystallinischen, weissen, seideglänzenden Theil (Stearopten). — Der krystallinische Theil bildet feine atlasglänzende Nadeln, schmilzt leicht und sublimirt ohne Zersetzung. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Krystalle rothbraun. Die dünnen Schichten der Flüssigkeit färben sich allmählig violett. Salpetersäure (1,20 spec. Gew.) färbt die Krystalle nicht; durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure entsteht violette Färbung. Dieselbe bewirkt rauchende Salpetersäure sofort; ebenso Eisenchlorid und Schwefelsäure, besonders wenn das Oel in etwas Chloroform gelöst ist. Diese Färbung wird an der Luft grasgrün, dann braun. (Diese Reactionen gleichen denen des Cholesterins). — Das flüssige Oel verbindet sich mit saurem schweflgs. Natron zu einer weissen caoutchoucähnlichen Masse, aus der das Oel wieder abgeschieden werden kann.

**Spanischer  
Pfeffer.**

E. Felletár (1) theilt einige oberflächliche Versuche mit, welche das Vorkommen eines flüchtigen *Alkaloids* im spanischen Pfeffer (*Capsicum annuum*) darzuthun scheinen. Der Auszug desselben durch verdünnte Schwefelsäure lieferte bei Destillation mit Kalilauge ein alkalisch reagirendes Destillat von coniinartigem Geruch, das mit Schwefelsäure gesättigt und eingedampft, an Weingeist eine geringe Menge eines Salzes abgab. Durch Behandeln mit Kalilauge und Schütteln mit Aether wurde eine Lösung der Base erhalten, die im Wasserstoffstrom destillirt ein stark alkalisches Destillat lieferte, während der Rückstand in der Retorte bei stärkerem Erhitzen verkohlte. Das alkalische ätherhaltige Destillat verlor beim Sättigen mit Salzsäure seinen Coniingeruch und gab einen äusserst geringen krystallinischen Rückstand.

**Sennes-  
blätter.**

M. Kubly (2) weist nach, daß Rau's (3) *Sennin* nur Schwefel war, gemengt mit einer Spur einer bitterschmeckenden organischen Substanz.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 360. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 21. — (3) Jahresber. f. 1866, 706.

Blondeau's (1) Angaben über das im *Caragheen* Caragheen. (*Fucus crispus* L.) enthaltene Goëmin fanden F. A. Flückiger und L. Obermaier (2) nicht bestätigt. Der Caragheenschleim, nach derselben Methode erhalten, lieferte bei der Verbrennung 15,9 pC. Asche, enthielt 0,88 pC. Stickstoff und keinen unoxydirten Schwefel. Das Caragheen selbst enthielt 1,012 pC. Stickstoff und nicht unerhebliche Mengen von Sulfaten (3). — Der gepulverte Schleim quillt in kaltem Wasser auf und löst sich in einer genügenden Menge zu einer ziemlich klaren neutralen Flüssigkeit. Auch der frische Schleim reagirt neutral, und wird durch Eisenchlorid und kiesels. Natron nicht gefällt, wohl aber durch neutrales essigs. Bleioxyd. Er färbt sich nach Befeuchtung mit Schwefelsäure durch Jod nicht blau und wird von Kupferoxydammoniak nicht aufgelöst. Mit starker Salpetersäure anhaltend gekocht, liefert er reichlich Schleimsäure. — Der Schleim (4) von *Sphaerococcus tenax* Agardh und verwandten Arten, der im ostasiatischen Handel unter dem Namen *Agar-Agar* oder *Tjentjan* vorkommt, zeigt gegen Kupferoxydammoniak dasselbe Verhalten.

M. Siewert (5) wiederholte die früheren Untersuchungen über Kork. Kork. Geraspelter Kork giebt an siedenden Alkohol von 95° Trall. 10 pC. ab; der so ausgelaugte Kork gab an wasserfreien Alkohol, Chloroform, Aether, Benzol fast nichts mehr ab. Aus dem alkoholischen Auszug scheidet sich zuerst das *Cerin*, nach Siewert *Phellylalkohol*  $C_{17}H_{28}O$ , krystallinisch ab (1,75 pC.). Dasselbe ist weifs, neutral, schmilzt bei 100°, löst sich in 500 Th. siedendem, in 5000 Th. kaltem absolutem Alkohol. — Mit den letzten Theilen des Cerins scheidet sich eine gelbliche, nicht krystallinische Fettsubstanz (2,5 pC.) aus, *Dekacryl-*

(1) Jahresber. f. 1865, 659. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 519. — (3) Vgl. auch bei Marchand, Jahresber. f. 1866, 703. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1859, 562. — (5) J. pr. Chem. CIV, 118; Zeitschr. Chem. 1868, 383; Bull. soc. chim. [2] XI, 171.

Kork. *säure*  $C_{10}H_{18}O_2$ . Sie reagirt sauer, löst sich in 1200 Th. kaltem und 52 Th. heissem Alkohol, bildet weisse, gelb eintrocknende Massen, schmilzt bei  $86^\circ$ . Sie löst sich schwer in wässeriger und alkoholischer Kalilauge; beim Erkalten scheidet sich ein gelblicher Niederschlag ab. — Der Rückstand hinterliess beim Eindampfen eine feste Masse, die mit Wasser ausgekocht wurde, wobei eine (bis auf einen geringen Rückstand) in Alkohol leicht lösliche fett-ähnliche Substanz zurückblieb, das *Eulysin* (2,25 pC.). Das Eulysin  $C_{24}H_{36}O_2$  ist in 10 Th. kaltem Alkohol löslich und schmilzt bei  $150^\circ$  unter Zersetzung. — Getrocknet ist es schwach gelb, krümelig; seine alkoholische Lösung, auf Papier verdunstet, durchzieht dasselbe wie Fett. Die hiervon getrennte wässrige Lösung setzt beim Erkalten einen mehr oder weniger zimmtfarbenen Niederschlag (1,0 pC.) ab, der aus *Corticinsäure*  $C_{12}H_{10}O_6$  besteht. Sie reagirt sauer, ist in kochendem Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten schnell als amorphes Pulver ab; in Alkalien löst sie sich mit tiefrother Farbe. — Durch Eindampfen der wässrigen Lösung wurde eine schwarze bröcklige, zu einem rothen Pulver zerreibliche Substanz erhalten, das *saure Kalksalz*  $C_{27}H_{21}CaO_{17} + 4H_2O$  einer *Gerbsäure*. Die Lösung fällt Leimlösung gelbbraun, Brechweinstein grau; Chlornatrium giebt einen rothbraunen flockigen Niederschlag; ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte reducirt; Kalihydrat und Ammoniak färben die Lösung roth; Barytwasser giebt einen braunen Niederschlag  $C_{15}H_{13}BaO_8$ . Ausserdem wurden noch Salze  $C_{27}H_{21}CuO_{17}$  (?);  $C_{27}H_{20}Cu_2O_{17}$  und  $C_{24}H_{22}CuKO_{24}$  erhalten, zum Theil schon Zersetzungsproducte.

In verschiedenen Theilen des *Gewürzstrauchs* (*Calycanthus floridus* L.) ist nach Th. Hermann (1) eine durch Kry-

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 571; aus Sitzungsber. d. Gesellschaft zur Beförd. d. gos. Naturw. zu Marburg, 1868, 51.

stallform und andere physikalische Eigenschaften gut characterisirte Verbindung enthalten, die in wässriger Lösung eine außerordentlich starke blaue Fluorescenz zeigt. Ihrem chemischen Verhalten und ihrer Zusammensetzung ( $C_{25}H_{28}O_{11}$ ) nach gehört die Verbindung zu den Glucosiden und reiht sich ein zwischen Aesculin und Fraxin.

Die mit kochendem Wasser ausgezogenen Blätter der Rofkastanienblätter. Rofkastanie geben, nach F. Rochleder (1), an siedenden Weingeist noch einige Bestandtheile ab, nämlich neben Chlorophyll einen *wachsartigen Körper*, eine als *harzartige* Modification des Kastanienroths bezeichnete Substanz, etwas Gerbsäure, sowie eine in Wasser und Natronlauge unlösliche, in Essigsäure lösliche Substanz, die beim Erhitzen nach Weihrauch riecht.

Ferd. Müller (2) theilt eine Uebersicht des Gerbsäuregehalt. Gehaltes der Rinde mehrerer australischer Bäume an Gerbsäure und Gallussäure mit :

	Gerbsäure	Gallussäure
Eucalyptus Stuartiana	4,6 pC.	0,7 pC.
"    longifolia	8,8 "	2,8 "
"    corymbosa	27 "	0,8 "
"    sp. Peppermint	20,4 "	0,8 "
"    sp. Grey Gum	4,9 "	0,4 "
Acacia subporosa	6,6 "	1,2 "
"    penninervis	17,9 "	3,8 "
Angophora intermedia	2,9 "	0,9 "
Eugenia Smithii	16,9 "	3,6 "
Banksia serrata	10,8 "	0,7 "
Pittosporum undulatum	1,2 "	0,7 "
Brachychiton populineum	2,6 "	0,6 "

A. Jefsler (3) untersuchte die Rhizome von *Cynan-* Scammernum. *chum monspeliacum*, deren weißer Milchsafft, von Anfangs

(1) Wien. Acad. Ber. LVII (zweite Abth.), 604; J. pr. Chem. CIV, 385; Zeitschr. Chem. 1868, 728; Chem. Centr. 1869, 241; Bull. soc. chim. [2] XI, 422. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 296. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 266.

Scammonium.

mildstüßlichem, hintennach kratzendem Geschmack, eingetrocknet das s. g. *französische Scammonium* vorstellt. Die Untersuchung ergab :

Wachsartige Materie . . . . .	0,62 pC.
Harz . . . . .	3,24 "
Stärkmehl . . . . .	7,20 "
Gummi, Zucker, Gerbstoff und wässerigen Extractivstoff	8,25 "
Zellgewebe . . . . .	55,20 "
Aschenbestandtheile . . . . .	13,18 "
Wasser . . . . .	12,13 "
	<hr/> 99,82 pC.

Die Asche enthielt in dem in Wasser löslichen Antheil : Kali, Natron, Chlor und Schwefelsäure, nebst sehr geringen Mengen von Magnesia und Spuren von Kalk; in dem in Salzsäure löslichen Theil : Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Thonerde; außerdem fand sich Kieselsäure.

Das Harz ist röthlichbraun, in dünnen Blättchen braungelb durchsichtig, von schwachem eigenthümlichem Geruch und stüßlichem Geschmacke, beim Kauen zwischen den Zähnen erweichend. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es unter Entwicklung eines schwach riechenden Rauches; die Kohle hinterläßt nach heftigem Erhitzen nur Spuren von Asche. Wasser ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Kochen zertheilt sich das Harz darin theilweise emulsionsartig. In Weingeist und Chloroform ist es vollständig löslich. Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol sind ohne wesentliche Einwirkung, färben sich aber gelb. In kochender Natronlauge ist es nur zum Theil löslich; Salzsäure scheidet aus dieser Lösung nichts ab. Kochende Salpetersäure löst es theilweise unter Entwicklung von salpetriger Säure. Kochende Salzsäure ist ohne Einfluss. Die weingeistige Lösung wird durch Königswasser strohgelb gefärbt, wobei sich das Harz mit rother Farbe abscheidet. Concentrirte Schwefelsäure färbt die weingeistige Lösung zuerst purpurn, dann rasch schmutziggrau, bei größerer Menge Schwefelsäure fast schwarzgrün. Die weingeistige Lösung wird durch Er-

hitzen mit etwas Chromsäure nicht verändert. Chlor bleicht die weingeistige Lösung etwas, und auf Zusatz von viel Wasser scheidet sich das Harz mit graubrauner Farbe ab. Es wird durch Thierkohle nicht entfärbt. — Das s. g. französische Scammonium stellt harte schwarze Kuchen dar und ist ein Product von geringem Werth; bezüglich Seiner Unterscheidung von aleppischem Scammonium ist die Abhandlung zu vergleichen.

Scammonium.

Nach F. A. Flückiger (1) ist die Zusammensetzung des reinen, von Pflanzentheilen möglichst befreiten Euphorbiums, des eingetrockneten Milchsaftes einer nordwestafrikanischen Euphorbiaart :

Euphorbium.

Harz . . . .	88
Euphorbon . . . .	22
Gummi . . . .	18
Aspfels. Salze . .	12
Anorganische Stoffe .	10.

Das *Euphorbon*, wahrscheinlich  $C_{12}H_{22}O$ , von bitterem Geschmack und durch Tannin fällbar, wird durch Ausfällen des wässerigen Auszugs mittelst Tannin in Flocken erhalten. Der Niederschlag wird gewaschen und noch feucht mit Bleiweiß angerieben, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Nachdem vom Filtrat die Hauptmasse des Alkohols abdestillirt ist, erhält man auf Zusatz von Wasser einen braungelben schmierigen Absatz. Dieser wird in Weingeist von 70 bis 75 pC. wieder gelöst und es krystallisirt beim Erkalten das Euphorbon in Warzen, die durch Wiederholung des Verfahrens farblos erhalten werden. Das Euphorbon löst sich sehr leicht in Aether, Benzol, Amylalkohol, Chloroform, auch in Aceton und Eisessig. Läßt man die Lösungen in Aether und Benzol langsam verdunsten, so efflorescirt es zuweilen in ziemlich langen federartigen Nadeln, aus der Lösung in Chloroform setzen

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 82.



**Euphorblum.** sich kurze doppeltbrechende Prismen ab. Bei raschem Verdunsten wird es als klarer Firnis erhalten. Es ist in Wasser fast unlöslich (1 : 38000), erfordert bei 17°, 59 Theile Alkohol (87 Vol.-pC.) zur Lösung; in kochendem Alkohol ist es reichlicher löslich. In reinem Zustand schmilzt es zwischen 106 und 116°. Es ist neutral, wird von Säuren und Basen nicht merklich mehr als von Wasser gelöst; schmelzendes Kalihydrat greift es nicht an, ebensowenig verdünnte Säuren, selbst beim Kochen. Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure und einer unkrystallinischen Säure (Camphresinsäure?). Von Brom wird es heftig angegriffen. Bei der trockenen Destillation verkohlt es und giebt ein dickes braunes Oel und eine wässrige schwach saure Flüssigkeit. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich etwas schwer mit gelbbraunlicher Farbe; diese Lösung färbt sich mit Salpetersäure, Salpeter, chlors. und chroms. Kali violett. Es ist nach Versuchen von Th. Husemann ein energisches Drasticum. — Das nicht krystallinisch oder farblos zu erhaltende Harz ist der Träger der Schärfe des Euphorbiums und scheint die Zusammensetzung  $C_{13}H_{22}O_2$  zu besitzen.

**Casea bijuga.** Th. Peckolt (1) zeigte das Vorkommen von Chrysophansäure in der Rinde von *Fedegosa de mato virgem* (*Cassia bijuga*, Vogel), die zuweilen gegen Leber- und Milzaffectationen oder als Zusatz zu Abführmitteln, sowie in der Färberei angewandt wird. Die frische Rinde enthält in 1000 Theilen :

0,950 Wachartige Substanz.	8,582 Gelbfärbenden Extractivstoff.
2,920 $\alpha$ -Harz, gelbbraun.	13,589 Zuckerhaltigen „
5,950 $\beta$ -Harz, dunkelbraun.	1,039 Bitteren „
3,800 Eiweißartige Substanzen.	2,487 Amorphen Bitterstoff (Fedegosa-bitter).
86,000 Satzmehlartige Substanz.	
85,140 $\alpha$ -Fedegosagelb.	11,385 Gerbsäure.
10,075 $\beta$ -Fedegosagelb.	0,409 Oxydirte Gerbsäure.

4,574 Chrysophansäure.

685,140 Wasser.

157,851 Pflanzenfaser.

20,759 Weinsäure, Äpfelsäure, Äpfels.

Kalk, Pectinsäure, schwefels.

Kali, Chlormetalle, Magnesia und Kalkverbindungen,

Gummi.

Die *Chrysophansäure* wird am besten erhalten, wenn <sup>Cassia bijuga.</sup> man das trockene Rindenpulver durch Dampf extrahirt (?), die Lösung concentrirt und mit Alkohol ausschüttelt, die alkoholische Lösung verdampft, den Rückstand mit siedendem Wasser behandelt und mit dreibasischem Bleiacetat fällt. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat concentrirt und mit Aetheralkohol ausgezogen, die Lösung eingedampft und ihr schliesslich mit Chloroform die Chrysophansäure entzogen. Sie zeigte die bekannten Reactionen der Säure aus Rhabarber.

Th. Koller (1) fand in der Aronswurzel als vorwiegende <sup>Aronswurzel.</sup> Bestandtheile fettes Oel, Harz, Gummi und Stärkmehl, ausserdem Eiweiss, Zucker, Citronsäure und Oxalsäure.

Die Blätter des spitzen, mittleren und grossen Wege- <sup>Plantago.</sup> richs (*Plantago*) enthalten nach Th. Koller (2) Chlorophyll, Harz, Wachs, Eiweiss, Pectin, Citronsäure und Oxalsäure.

O. Huschke (3) versuchte vergebens, den Bitterstoff <sup>Pomeranzen.</sup> der Pomeranzen aus den unreifen Früchten zu isoliren.

Nach W. Procter jun. (4) enthalten die Blätter des <sup>Sassafras.</sup> *Sassafras* hauptsächlich Schleim und Gerbstoff, und ertheilen dem Wasser, in dem sie lange Zeit gelegen haben, eine dicke Consistenz; durch Bleiessig wird der wässrige Auszug gefällt, nicht aber durch Alkohol. Die Frucht enthält ein scharfes, balsamisches Harz.

Nach K. Lintner (5) ist Cholesterin auch in Fette <sup>Gerste.</sup> der Gerste enthalten.

(1) N. Jahrb. Pharm. XXX, 197. — (2) N. Jahrb. Pharm. XXX, 139. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 424. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 262. — (5) N. Rep. Pharm. XVII, 279.

Maulbeer  
blätter.

Nach Bechi (1) enthalten die Blätter des Maulbeerbaums folgende Bestandtheile :

a. Blätter von *Morus alba* :

Gesammelt am :	17. April	29. April	6. Mai	15. Mai	10. Aug.
Wasser . . . . .	78,890	76,720	75,500	62,000	67,000
Organische Substanz . . .	18,957	21,604	22,500	34,880	28,780
Asche . . . . .	2,158	1,676	2,000	8,120	4,220
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Stickstoff auf 100 Th. der frischen Blätter . . .	1,100	1,050	0,900	0,798	0,560
Stickstoff auf 100 Th. der trockenen Blätter . . .	5,210	4,510	3,205	2,100	1,700
Proteinsubstanz in 100 Th. der trockenen Blätter . . .	32,562	28,187	18,781	13,125	10,625

b. Blätter des wilden Maulbeerbaums :

Gesammelt am :	20. April	29. April	6. Mai	15. Mai	10. Aug.
Wasser . . . . .	74,720	78,100	73,000	66,000	65,000
Organische Substanz . . .	28,131	25,125	24,840	31,350	30,100
Asche . . . . .	2,149	1,775	2,160	2,650	4,900
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Stickstoff der frischen Blätter . . .	1,100	0,950	0,700	0,930	0,420
" " trockenen " . . .	4,350	3,580	2,600	2,780	1,200
Proteinsubstanz der trockenen Blätter . . . . .	27,188	22,063	16,250	17,063	7,500

c. Blätter von *Morus cucullata* :

Gesammelt am :	17. April	20. April	24. April	6. Mai
Wasser . . . . .	77,100	75,940	77,250	72,600
Organische Substanz . . .	20,140	21,408	20,430	24,551
Asche . . . . .	2,760	2,652	2,820	2,849
	100,000	100,000	100,000	100,000
Stickstoff der frischen Blätter . . .	0,950	0,960	1,000	0,600
" " trockenen " . . .	4,150	4,000	4,390	2,190
Proteinsubstanz der trockenen Blätter . . . . .	25,937	25,000	27,437	13,687

(1) Bull. soc. chim. [3] X, 224; Chem. Centr. 1868, 896.

Charbonnier (1) hat in den Blättern, Capseln und anderen Theilen der *Argemone mexicana* das Vorkommen von *Morphin* constatirt. Die Samen enthalten 36,2 pC. eines fetten trocknenden Oels, das in seinem 5 bis 6fachen Volum Weingeist löslich ist und abführend wirkt.

C. O. Harz (2) zeigt, daß sich das Harz des Lärchenschwammes (3) (*Polyporus officinalis* Fries; *Agaricus albus*) aus den Zellwänden selbst bildet, nachdem diese vorher sich verdickt haben.

A. Hosaeus (4) hat das beim *Keimen* von Getreidearten auftretende *Ammoniak* (indem Er einen ammoniakfreien Luftstrom darüber leitete und das Ammoniak in titrirter Schwefelsäure auffing) bestimmt und gefunden, daß 100 Th. der Samen hierbei entwickeln :

	a)	b)
Gerste	0,112 Th.	0,106 Th. Ammoniak,
Roggen	0,185 "	0,068 " "
Weizen	0,061 "	0,207 " "

a) während des Keimens entwickeltes Ammoniak, b) beim Trocknen der gekeimten Samen. (NB. Unter der Voraussetzung, daß 1 CC. der angewandten sogenannten *Normalschwefelsäure* 1,7 Milligrm. Ammoniak sättigte.)

A. Beyer (5) hat über das Saftsteigen in den Bäumen zur Frühjahrszeit eine Reihe von Versuchen angestellt, welche ergaben, 1) daß die Concentration des Saftes mit der Entfernung vom Boden abnimmt (6), 2) daß neben geringen Mengen von Eiweiß (1,3 bis 2,4 Th. in 100,000 Th.) und Ammoniak (1,4 Th. in 100,000 Th.) größere Mengen anderer stickstoffhaltiger Körper, z. B. Asparagin, darin enthalten sind. In dem Saft der Hainbuche fand Er ferner äpfels. Kalk. Auch theilt Er Aschenanalysen der

(1) J. Pharm. [4] VII, 348. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 486. — (3) Jahresber. f. 1864, 618. — (4) Arch. Pharm. CXXXV, 42. — (5) Arch. Pharm. CXLIII, 221. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1865, 635.

Knospen, Blätter und des Saftes eines Baumes (welcher Species?) mit.

Aschen-  
analysen.  
Chinarinde.

Nach G. Lindenmeyer (1) verliert die Rinde von *China de Puerto Cabello* bei 110° 8,5 pC. an Gewicht und hinterläßt 3,5878 pC. Asche. Diese enthält in 100 Theilen:

0,916	Chlornatrium	0,245	Manganoxyduloxyd
11,509	Kali	0,378	Eisenoxyd
1,451	Natron	0,511	Schwefelsäure
41,887	Kalk	2,670	Phosphorsäure
2,741	Magnesia	1,651	Kieselsäure
0,488	Alaunerde	35,264	Kohlensäure.

Orangen-  
bäume.

T. E. Thorpe (2) untersuchte die Asche von Wurzel, Stamm, Zweigen und Früchten von Orangenbäumen, die von der in Südostspanien und auf den Balearen herrschenden Krankheit zerstört waren. Er fand folgende Zusammensetzung (3) :

	Wurzel	Stamm	Zweige	Frucht
Kali . . . . .	6,74	10,79	3,49	51,64
Natron . . . . .	6,50	3,22	0,75	1,45
Kalk . . . . .	61,82	70,67	82,49	23,50
Magnesia . . . . .	7,70	5,92	4,31	4,41
Eisenoxyd . . . . .	1,23	—	0,51	0,14
Chlor . . . . .	0,90	3,48	0,09	2,19
Phosphorsäure . . . . .	1,57	2,66	4,83	12,07
Schwefelsäure . . . . .	4,66	3,26	0,40	3,35
Kieselsäure . . . . .	8,74	—	3,13	0,52
Schwefels. Kalk . . . . .	0,14	—	—	0,73
	100,00	100,00	100,00	100,00

Apfelsinen-  
schalen.

Nach O. Huschke (4) verlieren die Apfelsinenschalen bei mäßiger Wärme 74,39, bei 110° noch 3,08, mithin im

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 290. — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 515. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 und 1848, 1075 u. 1097, resp. Tabellen hierzu Nr. 13 bis 17 u. 118. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 284.

Ganzen 77,47 pC. Wasser (incl. einer kleinen Menge ätherischen Oeles); beim Verbrennen hinterlassen sie 1,21 pC. Asche. Die Asche enthält in 100 Theilen :

Apfelstein-  
schalen.

2,693	Chlornatrium	0,261	Eisenoxyd
14,071	Kali	0,527	Schwefelsäure
12,100	Natron	5,234	Phosphorsäure
26,900	Kalk	1,268	Kieselsäure
4,088	Magnesia	32,353	Kohlensäure.
0,069	Alaunerde		

Nach A. E. Ebert (1) hinterlassen die lufttrockenen Samen von *Bixa Orellana* auf 1000 Th. 51,476 Th. Asche; diese enthält auf 100 Theile :

*Bixa*  
*Orellana*.

4,584	Chlornatrium	0,167	Manganoxyduloxyd
27,410	Kali	0,765	Eisenoxyd
7,401	Natron	6,538	Schwefelsäure
6,484	Kalk	17,957	Phosphorsäure
7,106	Magnesia	12,627	Kieselsäure
0,808	Alaunerde	8,093	Kohlensäure.

A. Müller (2) hat Lösungen von Casein in verdünnter Natronlauge, sowie in phosphors. Natron, der Dialyse unterworfen, erstere bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, letztere bis keine Phosphorsäure mehr austrat, und fand, daß die so erhaltenen Lösungen etwa 2 pC. Casein enthielten, das nur 0,11 pC. bis 0,16 pC. Asche hinterließ.

Eiweiß-  
körper.  
Casein.

Eine Lösung von *Stärkemehl* in Kalilauge verliert durch Dialyse schnell das Alkali, und es bleibt eine dünne Lösung, welche weder durch Kochen noch durch Säuren, aber durch Weingeist gefällt wird. Sie wird durch Jod-

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 438. — (2) J. pr. Chem. CIII, 49; Zeitschr. Chem. 1868, 530; Chem. Centr. 1868, 1055; Bull. soc. chim. [2] X, 59.

lösung ohne Trübung blau gefärbt. Der beim Verdunsten der Lösung bleibende Rückstand ist in Wasser unlöslich.

Legumin.

R. Theile (1) untersuchte, im Anschluß an Seine Arbeit über Albumin (2), auch *Legumin* aus Erbsen, das Er auf die gewöhnliche Weise durch Fällen mit Weingeist darstellte. — Das gefällte Legumin wurde durch mehrtägiges Stehen in Weingeist und Schütteln damit, zuletzt durch Aether von Fett befreit. Es wurde hierauf bei 50° in einem andauernden trockenen Luftströme und schließlich unter der Luftpumpe getrocknet. Nach 8 tägigem Stehen unter derselben (Legumin erfordert also hierzu viel längere Zeit als Albumin) wurde eine gelbe, vollkommen spröde Masse erhalten, die zerrieben ein feines weißes Pulver gab. Aus zwei Pfund Erbsen wurden so 19 Grm. Legumin erhalten. — Das Legumin hinterließ 6,72 bis 7,04 pC. Asche, die sich als *schwefelsäurefrei* erwies. Es verliert bis 140° erhitzt sprunghaft 12,73 pC. Wasser. Theile schließt aus den hierbei erhaltenen Resultaten, daß das Legumin Wasser in festen Verhältnissen chemisch gebunden enthalte. Beim Erhitzen auf 160° trat schwach brenzlicher Geruch auf, der die beginnende Zersetzung andeutet, bei 170° trat alkalische Reaction ein, die sich bei 180° noch steigerte. — Als Mittel der Analysen berechnet Theile :

	C	H	N	S	O	Asche	Wasser
A.	41,80	7,45	18,60	0,74	—	6,71	12,73
B.	51,30	7,51	16,88	0,92	23,39	—	—

(A. directe Resultate der Analyse; B. daraus berechnete Resultate für bei 140° getrocknete aschenfreie Substanz.)

Als Resultat vielfacher Versuche ergab sich, daß das bei der Einwirkung concentrirter Kalilauge auf Legumin auftretende Ammoniak geringer ist, als bei dem stick-

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. IV, 264. — (2) Jahresber. f. 1867, 772.

stoffärmeren Albumin; es enthält noch nicht  $\frac{2}{10}$  des Legumin. ganzen Stickstoffgehalts. Leucin und Tyrosin ließen sich in dieser alkalischen Flüssigkeit nicht nachweisen. — Bezüglich der Erklärung über die Bildungsweise des Legumins aus Albumin verweisen wir auf die Abhandlung.

Anschließend an Seine Untersuchung über Glutencasein (1) untersuchte H. Ritthausen (2) nun auch die Proteinsubstanzen verschiedener anderer Samen. Er unterscheidet in Folge dieser Untersuchung als wesentlich verschieden die Proteinsubstanz der Mandeln und Lupinen, die Er *Conglutin* nennt, und die der Erbsen, Wicken, Saubohnen, Linsen und Bohnen, für die Er den Namen *Legumin* beibehält. Die zerstoßenen und von den Schalen abgeseihten Samen wurden mit kaltem Wasser von 4 bis 8°, wenn nöthig unter Zusatz von etwas Kalilauge, ausgezogen und die Lösungen decantirt. Die klaren Flüssigkeiten wurden mit verdünnter Essigsäure (1 : 8) gefällt, decantirt, filtrirt und der Filterinhalt mit 40 bis 50 procentigem Weingeist übergossen, wodurch er zusammenschrumpft und brüchig wird. Die brüchige Masse wurde mit Weingeist, dann mit Aether behandelt und schließlich über Schwefelsäure getrocknet. — Die Präparate müssen 1) sich in Wasser klar lösen; 2) beim Kochen mit einer Mischung gleicher Vol. Schwefelsäure und Wasser eine klare braungelbe bis braunrothe Lösung liefern, die sich auf Zusatz von Wasser nicht trübt; 3) in kalihaltigem Wasser gelöst auf Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Kupfervitriollösung eine klare violette (nicht blaue) Flüssigkeit geben. Erfüllen sie diese Bedingungen nicht, so werden sie wieder in kalihaltigem Wasser (0,1 bis 0,2 pC. Kali enthaltend) in der Kälte gelöst und die filtrirte Lösung mit Essigsäure noch-

(1) Jahresber. f. 1866, 716. — (2) J. pr. Chem. CIII, 65, 198, 273; Zeitschr. Chem. 1868, 541; Chem. Centr. 1868, 501; Bull. soc. chim. [2] X, 298.



*Legumin.* mals gefällt. — Die Analysen der verschiedenen Präparate ergaben (auf asche- und phosphorsäurefreie Substanz berechnet im Mittel der Versuche) :

<i>Conglutin</i> aus :				<i>Legumin</i> aus :	
1. Süßen, Mandeln	2. Bitteren	3. Gelben, Lupinen	4. Blauen	5. Erbsen, Linsen, Wicken, Saubohnen	6. Boh- nen
C 50,24	50,63	50,83	50,66	51,48	51,48
H 6,81	6,88	6,92	7,03	7,02	6,96
N 18,37	17,97	18,40	16,65	16,77	14,71
O 24,13	24,12	23,24	25,21	24,33	26,35
S 0,45	0,40	0,91	0,45	0,40	0,45

Das Conglutin und Legumin lieferten von 100 Theilen :

Asche	1. 2,66	2. 1,23	3. 1,45	4. 1,71	5. 1,44-3,58	6. 3,54-3,57
mit $P_2O_5$	(2,38)	(1,20)	(1,44)	(1,53)	(1,42-3,10)	(3,40-3,55)

Von dieser Phosphorsäure wird selbst aus der längere Zeit gekochten Lösung der Proteinsubstanzen in Salzsäure nur der kleinere Theil mit Magnesia und Ammoniak gefällt; hiernach scheint die grössere Menge derselben mit dem Legumin, resp. Conglutin verbunden zu sein. Kalk, sowie Alkalien sind nur in sehr geringer Menge vorhanden.

Das *Conglutin*, dem *Gliadin* sehr nahestehend, löst sich in kaltem Wasser in sehr geringer Menge. Die Lösung giebt mit Gerbsäure oder Galläpfeltinctur eine geringe Trübung, mit dem Millon'schen Reagens eine sehr schwache Reaction. Die Löslichkeit scheint beim Kochen nicht grösser zu sein. Sehr leicht und ohne Zersetzung löst es sich in sehr verdünnten Lösungen von Kali, Natron und Ammoniak; die Lösung ist gelblich gefärbt; Säuren fällen es unverändert. Auch die basischen Alkalisalze der Phosphorsäure sind gute Lösungsmittel, eben so die neutralen kohlens. Alkalien. Verdünnte Essigsäure löst es schon in der Kälte leicht in namhafter und in um so grösserer Menge, je concentrirter sie ist; beim Kochen werden auch von verdünnter Säure grössere Mengen völlig klar zu einer schwach gelben, beim Erkalten klar bleibenden Flüssigkeit gelöst, aus der durch Zusatz von Alkalien bis zur schwach

sauren Reaction die ursprüngliche Substanz wieder gefällt wird. Aehnlich verhält sich die Weinsäure. Schwefelsäure, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, giebt nach kurzem Kochen eine schwach röthlichblaue klare Lösung; mit concentrirter Salzsäure erhält man beim Erwärmen im Wasserbade bald eine schwach violettbraune klare Flüssigkeit. In frisch gefälltem Zustande oder trocken mit Wasser durchfeuchtet, ist das Conglutin sehr klebrig und giebt bei langsamem Verdunsten eine gelbliche glashelle, der Unterlage anhaftende Masse. Beim Erhitzen schmilzt es sehr bald und zersetzt sich unter starkem Schäumen mit Zurücklassung schwierig verbrennender Kohle. Es scheint mit Essigsäure eine Verbindung einzugehen. Bezüglich der Zersetzung mit Schwefelsäure vgl. S. 820. Legumin.

Das *Legumin* löst sich in kaltem und warmem Wasser nur in sehr unbedeutender Menge; mit Wasser gekocht, ist es unlöslich in Alkalien und Säuren. Es löst sich leicht in sehr verdünnten alkalischen Flüssigkeiten, in beträchtlicher Menge jedoch trübe, auch in Lösungen die basisch-phosphors. Alkalien enthalten. Die Lösung in alkalischem Wasser ist meist schwach gelb oder, wie bei Wicken und Linsen, röthlich gefärbt. Auch in Essigsäure löst sich *Legumin* ziemlich leicht, wenn sie in größerer Menge und nicht zu verdünnt angewandt wird. Concentrirte oder mit einem gleichen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure löst es beim Kochen leicht zu einer klaren dunkelbraunen oder dunkelrothbraunen Flüssigkeit. (Bezüglich der Zersetzung bei längerem Kochen s. S. 820.) Beim Erhitzen schmilzt es erst und bläht sich dann stark auf, wenn die Temperatur ziemlich hoch gesteigert wird. Es ist mit *Glutencasein* (1) nicht identisch.

Die Löslichkeit des *Legumins* und *Conglutins* in Wasser steigt und fällt mit dem Gehalt an Kali oder basisch-phosphors. Kali.

(1) Jahresber. f. 1866, 716.

**Legumin.**

Beim Kochen des *Conglutins* mit Schwefelsäure (auf 1 Th. Substanz 3 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Wasser) erhält man, nach H. Ritthausen (1), *Tyrosin*, *Leucin*, *Glutaminsäure* (5 bis 6 pC.), *Leguminsäure* (s. unten) und einen *leucinähnlichen* Körper. — Aus dem *Legumin* erhält man bei derselben Behandlungsweise nach der Ausscheidung von *Tyrosin* und *Leucin* als Rückstand eine schmierige gelbliche Masse, die in Wasser gelöst und mit kohlensa. Baryt gesättigt auf Zusatz von Alkohol einen schmierigen seidglänzenden Niederschlag giebt, der wiederholt aufgelöst und gefällt, das Barytsalz einer neuen stickstoffhaltigen Säure, der *Leguminsäure* vorstellt. Durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Entfärben mit Thierkohle erhält man die unkrystallinische Säure in Knollen oder Krusten, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine hornähnliche Masse bilden. Sie hat stark sauren Geschmack, zersetzt kohlens. Salze, löst sich sehr leicht in Wasser, aus dem sie sich beim Verdunsten in Knollen abscheidet. Sie besitzt (bei 100° getrocknet) die der Formel  $C_8H_{14}N_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$  entsprechende Zusammensetzung und ihr *Barytsalz* ist  $C_8H_{13}BaN_2O_6$ . Sie ist der Succinaminsäure wohl nur isomer. In Weingeist löst sie sich nur schwierig.

**Albumin.**

W. Knop (2) behandelte Eiweiß mit einer Mischung von Schwefelsäure und Weingeist (oder Holzgeist) in der Wärme und erhielt hierdurch, wie Er sagt, lauter bestimmte Zersetzungsproducte des Eiweißes, welche Er jedoch erst später genauer beschreiben will.

**Chondrin.**

R. Otto (3) theilt mit, daß es Ihm so wenig, wie früher anderen Chemikern, gelungen sei, aus *Chondrin*

(1) J. pr. Chem. CIII, 233; Chem. Centr. 1868, 524; Zeitschr. Chem. 1868, 528; Bull. soc. chim. [2] X, 303. — (2) Aus d. Ber. der königl. sächs. Gesellsch. d. Wissenschaft. 1868 in Zeitschr. Chem. 1868, 141; Zeitschr. Chem. 1868, 242; Bull. soc. chim. [2] X, 303. — (3) Zeitschr. Chem. 1868, 629; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 119; Bull. soc. chim. [2] XI, 180.

durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Barythydrat *Glycocol* zu erhalten. In ersterem Fall bildete sich viel Leucin, in letzterem fehlte auch dieses. Chondria.

F. Hoppe-Seyler (1) lieferte weitere Beiträge zur Kenntniss des Bluts der Wirbelthiere. Die Blutfarbstoffkrystalle des Meerschweinchens und des Eichhorns (nach dem früher (2) beschriebenen Verfahren dargestellt) verloren nach dem Trocknen unter der Luftpumpe beim Erhitzen auf 120° erstere 6 pC., letztere 9,4 pC. Wasser und zeigten hierauf folgende procentische Zusammensetzung: Thierchemie.  
Blut.

	C	H	N	O	S	Fe
Oxyhämoglobin von						
Meerschweinchen	54,12	7,86	16,78	20,68	0,58	0,48
Eichhörnchen	54,09	7,89	16,09	21,44	0,40	0,59.

Ein Gehalt an Phosphor liess sich nicht nachweisen.

Versuche, das *reducirte Hämoglobin* oder den venösen Blutfarbstoff in fester Form darzustellen, gaben kein günstiges Resultat, weil dasselbe viel leichter löslich ist als das Oxyhämoglobin.

Ueber die so leicht freiwillig eintretende Zersetzung des Blutfarbstoffs bemerkt Hoppe, dass dabei stets Ameisensäure und Buttersäure auftrete, dass aber der früher (3) als *Methämoglobin* bezeichnete Körper wohl nur ein Gemenge von Hämatin und eiweisartigen Körpern gewesen sei. — Als beste Darstellungsweise der *Häminkrystalle* empfiehlt Hoppe wesentlich das erste von Teichmann angegebene Verfahren. Die Lösung der durch Kochsalzlösung gefällten Blutkörperchen in Wasser wird mit Aether

(1) Med.-chem. Untersuchungen, drittes Heft, 366. — (2) Jahresber. f. 1867, 799. — (3) Jahresber. f. 1865, 669.

Blut. geschüttelt, die wässrige Lösung filtrirt und bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet, der Rückstand mit Eisessig (auf 100 Grm. Pulver 2 Liter Eisessig) in einem Kolben allmählig erwärmt und einige Stunden bei 100° erhalten. Man filtrirt nun das Gemenge von Häminkrystallen und Eiweiß ab, zertheilt es in Wasser und digerirt es einige Stunden bei 100°, wobei die Eiweißkörper sich lösen. Die durch Stehenlassen niederfallenden Häminkrystalle werden durch wiederholtes Decantiren mit Wasser ausgewaschen, zuletzt nochmals mit starker Essigsäure auf 100° erhitzt, auf dem Filter gesammelt und mit Wasser, Weingeist und Aether ausgewaschen. Durch Umkrystallisiren der Häminkrystalle werden dieselben nicht reiner erhalten, im Gegentheil mengt sich ihnen chlorfreies Hämatin bei. Die Analysen des nur einmal krystallisirten Hämins ergaben namentlich im Gehalt an Chlor keine grofse Uebereinstimmung (er wechselte von 3,47 bis 4,83 pC.), und Hoppe nimmt daher an, dafs die untersuchte Substanz eine Gemenge von (chlorhaltigen) Häminkrystallen und chlorfreiem Hämatin gewesen sei, und dafs im ersteren wahrscheinlich das Verhältnifs von Eisen zu Chlor (in Aequivalenten ausgedrückt) wie 2 : 1 sei und nicht 3 : 1, wie Er früher (1) angab.

A. Bistrow und O. Liebreich (2) haben gefunden, dafs das *Acetylen* sich mit dem Blutfarbstoff in ähnlicher Weise wie das Kohlenoxydgas verbindet und damit die gleiche Färbung erzeugt. Die Verbindung des Acetylens ist jedoch leichter zersetzbar, als die Kohlenoxydverbindung.

G. Jüdel (3) bestimmt den Gehalt an Hämoglobin in den Blutkörperchen durch Farbenvergleichung mit einer Lösung von krystallisirtem Hämoglobin von bekanntem

(1) Jahresber. f. 1864, 656. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 220. — (3) Med.-chem. Untersuchungen, drittes Heft, 386.

Gehalt. Aehnliche Bestimmungen hat Hoppe-Seyler (1) ausgeführt. Es enthalten hiernach 100 Th. trockene Blutkugeln (nach Abzug von Asche) vom :

Blut.

	Mensch		Hund	Igel	Gans	Coluber natrix
Hämoglobin	94,30	86,79	86,50	92,25	62,65	46,70
Eiweißstoffe	5,10	12,24	12,55	7,01	36,41	52,45
Lecithin	0,35		0,59	0,46	0,74	0,85
Cholesterin	0,25		0,86	0,48		
	100,00		100,00	100,00	100,00	100,00.

Nach einer bis jetzt nur im Auszug mitgetheilten Untersuchung von A. Gamgee (2) wird arterielles Blut auf Zusatz salpetrigs. Salze chocoladebraun gefärbt, wobei die zwei Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins sehr schwach werden, dagegen ein neuer Absorptionsstreifen erscheint, an derselben Stelle, wie der saurer Hämatinlösungen. Durch Ammoniak wird die rothe Farbe wieder hergestellt, doch zeigt das Spectrum jetzt einen schwachen Streifen in Orange. Durch Reductionsmittel, wie Schwefelammonium oder Eisenoxydullösung, wird das ursprüngliche Spectrum des arteriellen Bluts wieder erhalten.

Diese optischen Veränderungen des Bluts rühren her von der Bildung von Verbindungen des Oxyhämoglobins mit Nitriten; alle diese Verbindungen, ausgenommen die mit salpetrigs. Silber, haben die gleiche Krystallform, dieselbe Farbe und das nämliche Spectrum.

R. Otto (3) hat die Gänsegalle einer erneuten Untersuchung unterworfen. Sie enthält in 100 Th. 77,6 Wasser, 19,0 gallens. Salze, 3,1 Schleim und 0,3 Fett, Farbstoff und Cholesterin. Die daraus durch Fällen des weingeistigen Auszugs mit Aether dargestellte „krystallisirte Galle“

Galle.

(1) Med.-chem. Untersuchungen, drittes Heft, 391. — (2) R. Soc. Proc. XVI, 339; J. pr. Chem. CIV, 287; N. Arch. ph. nat. XXXII, 221; Instit. 1868, 254. — (3) Zeitschr. Chem. 1868, 633; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 185.

**Galle.** besteht aus einem Gemenge des Kali-, Natron- und Spuren des Ammoniaksalzes der *Chenotaurocholsäure*. Daraus wurde theils durch Behandlung mit Glaubersalz, theils durch Isolirung der Säure und Sättigen mit Soda das reine *Natronsalz* dargestellt. Die Analysen des bei 110° getrockneten Salzes stimmen mit den Analysen von Heintz und Wislicenus (1) überein und führen zu der Formel  $C_{29}H_{50}NNaSO_7$ . Bei 140° verlor dieses Salz aber noch 1 Mol. Wasser, so daß das chenotaurochols. Natron im trockenen Zustand die Formel  $C_{29}H_{48}NNaSO_6$  besitzt. Es quillt in Wasser erst wie Gummi auf und löst sich dann vollständig. Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure scheiden hieraus keine Chenotaurocholsäure ab, wohl aber geschieht dies durch stärkere Mineralsäuren. Die Lösung wird ferner gefällt durch basisch-essigs. Bleioxyd (sogleich) und durch neutrales essigs. Bleioxyd nach einiger Zeit, durch Chlorbaryum, Chlorcalcium, schwefels. Magnesia und salpeters. Silber. Die freie Säure ist eine in Wasser und in Weingeist lösliche amorphe Masse. Durch Kochen mit Alkalien spaltet sie sich in die der *Hyocholalsäure* homologe *Chenocholsäure*  $C_{27}H_{44}O_4$  und *Taurin*. Erstere stimmte in den Eigenschaften und der Zusammensetzung mit der von Heintz und Wislicenus dargestellten Säure überein. Das *Barytsalz*  $(C_{27}H_{43}O_4)_2Ba$  wurde aus der weingeistigen Lösung durch Aether krystallinisch gefällt.

Auch die von Heintz und Wislicenus beobachtete, in Wasser unlösliche, in Weingeist und in Aether lösliche krystallinische Substanz, welche vielleicht der Paraglycholsäure entspricht, fand Otto in etwas größerer Menge, als eine weingeistige Lösung von Chenotaurocholsäure mit Aether und wenig Salzsäure stehen blieb.

**Gallenfarbstoffe.**

R. L. Maly hatte früher (2) angegeben, daß das *Cholepyrrhin* (Bilirubin) das Amid des *Biliverdins* sei, indem

(1) Jahresber. f. 1859, 634. — (2) Jahresber. f. 1864, 663.

ersteres durch Säuren oder Alkalien, unter Austreten von Ammoniak, in letzteres, das Biliverdin aber durch Erhitzen mit Ammoniak auf 130° in Cholepyrrhin zurückverwandelt werde. In einer neuen Abhandlung (1) nimmt Er diese Angaben zurück und bestätigt durch die Analyse Städeler's (2) Formel des Cholepyrrhins  $C_{16}H_{16}N_2O_3$ , und findet, daß der Uebergang desselben unter sehr verschiedenen Bedingungen, nämlich bei Gegenwart von Säuren, Alkalien, Brom oder Jod, stets jedoch unter *Aufnahme von Sauerstoff*, ohne Abscheidung von Ammoniak stattfindet, wie dies Städeler schon gezeigt hatte. Für das Biliverdin leitet Er aus einer Analyse die damit nicht sehr gut übereinstimmende Formel  $C_{16}H_{18}N_2O_4$  ab, wonach das Cholepyrrhin beim Uebergang in Biliverdin bloß 1 At. Sauerstoff aufnehmen würde. Als neue Methode der Darstellung ist die Behandlung der kalischen Lösung des Cholepyrrhins mit Bleihyperoxyd und Fällen durch schwaches Uebersättigen mit Essigsäure zu erwähnen. Die weingeistige Lösung des Niederschlags ist saftgrün, wird aber durch die kleinste Spur einer Säure grasgrün gefärbt. Wird sie mit wenig Ammoniak versetzt, so giebt sie mit Kalk-, Silber- und Bleilösung dunkel- bis braungüne Niederschläge. In Chloroform ist es nicht löslich, wohl aber in einer Mischung desselben mit Weingeist. Wird einer Lösung von Cholepyrrhin in Chloroform eine verdünnte weingeistige Lösung von Brom zugesetzt, so entsteht zuerst Biliverdin, bei weiterem Zusatz färbt sich die Lösung blau, dann violett, zuletzt roth, wie bei Anwendung von salpetriger Salpetersäure. Man hat es hierbei in der Hand, jede Färbung festzuhalten.

Gallenfarbstoffe.

(1) Wien. Acad. Ber. LVII (zweite Abth.), 95; J. pr. Chem. CIII, 254 und CIV, 28; Chem. Centr. 1868, 487; Zeitschr. Chem. 1869, 364; Bull. soc. chim. [2] X, 496; Instit. 1868, 231. — (2) Jahresber. f. 1864, 657.



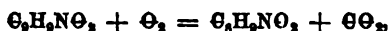
Gallenfarbstoffe.

J. L. W. Thudichum (1) hat eine ausführliche Untersuchung des in den Ochsen-gallensteinen reichlich enthaltenen Farbstoffs, welcher von Städeler als *Bilirubin* bezeichnet wurde, veröffentlicht. Bei der Darstellung desselben wurde wesentlich das Verfahren von Städeler befolgt; der Farbstoff wurde entweder *amorph* als rothes Pulver (wie rothes Quecksilberoxyd), oder in dunkelbraunrothen, stahlblau angelauten *Krystallen* erhalten, welche beide in einander sich umwandeln lassen. Er hält daher den früher als *Cholophain* bezeichneten Körper für identisch mit Bilirubin und gebraucht vorzugsweise ersteren Namen. Für das bei 100 bis 130° getrocknete Cholophain findet Er die Zusammensetzung entsprechend der Formel  $C_{20}H_{16}N_2O_6$  und stützt diese durch die Analyse vieler Metallverbindungen. (Es ergaben dieselben jedoch öfters Abweichungen von 1 bis 2 pC., namentlich im Kohlenstoffgehalt von den berechneten Werthen.) Für den aus einer Lösung von überschüssigem Cholophain in Ammoniak durch Silberlösung erhaltenen röthlichbraunen Niederschlag berechnet Thudichum nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure die Formel  $C_{20}H_{16}AgN_2O_6 + H_2O$ . In einer anderen *Silberverbindung*, welche aus der Lösung in Ammoniak durch vorsichtiges Sättigen mit Salpetersäure gefällt wurde, entsprach nach dem Trocknen bei 135° der Silbergehalt annähernd der Formel  $C_{20}H_{16}Ag_3N_2O_6$ . Für die aus der Lösung in überschüssigem Ammoniak durch Chlorbaryum gefällte dunkelbraune *Barytverbindung* berechnet Thudichum (nach dem Trocknen bei 100°) die Formel  $C_{12}H_{10}BaN_2O_6$ . Aus der durch Digestion von überschüssigem Cholophain mit Ammoniak erhaltenen Lösung wurde durch Chlorbaryum ein braunrother Niederschlag erhal-

(1) Tenth Report of the Medical Officer of the Privy Council 240; J. pr. Chem. CIV, 193; Zeitschr. Chem. 1868, 555; Chem. Centr. 1868, 609; Bull. soc. chim. [2] X, 498.

ten, für den, nach dem Trocknen bei  $110^{\circ}$ , Er die Formel  $C_{27}H_{29}BaN_3O_8 = C_{18}H_{20}BaN_3O_8 + C_9H_9NO_2$  berechnet. Für den durch Chlorcalcium aus der Lösung in überschüssigem Ammoniak gefällten rothen Niederschlag wird nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  die Formel  $C_{18}H_{20}N_3CaO_8$  berechnet. Für die aus der Lösung in nicht überschüssigem Ammoniak gefällte Verbindung wird dagegen aus der Analyse die Formel  $C_{27}H_{29}CaN_3O_8$  abgeleitet. Der aus der neutralen Ammoniaklösung durch Zinksulfat gefällte röthlichbraune Niederschlag erhielt (nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$ ) die Formel  $C_{27}H_{29}ZnN_3O_8$ . Für die aus der Ammoniaklösung durch Bleizucker gefällte *Bleiverbindung* berechnet Er die Formel  $C_9H_7PbNO_2$  (bei  $100^{\circ}$  getrocknet).

Thudichum verwandelte das Cholophaïn in *Biliverdin* durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs in alkalischer Lösung (oder durch weins. Kupferoxydkali, wobei sich Kupferoxydul abscheidet), und beschreibt die Einwirkung von Reductionsmitteln auf Biliverdin, welche es rothbraun färben, ohne es jedoch in Cholophaïn zurück zu verwandeln. Auch einige durch Einwirkung von Silberoxyd daraus entstehende Körper, die jedoch nicht bestimmt characterisirt sind, werden beschrieben. Aus den Analysen des Biliverdins leitet Thudichum die Formel  $C_8H_9NO_2$  ab und erklärt die Bildung desselben durch die Gleichung:



ohne jedoch das Auftreten von Kohlensäure hierbei zu constatiren. Die durch Fällen der alkoholischen Lösung des Biliverdins mit Kalk- oder Barytwasser entstehenden Niederschläge erhalten nach den Analysen die Formeln  $C_{73}H_{77}Ca_2N_9O_{18}$  (bei  $110^{\circ}$  getrocknet) und  $C_{24}H_{27}BaN_3O_7$ .

E. Salkowski (1) erhielt aus dem Inhalt einer Strumacyste in geringer Menge einen Körper, der alle Eigenschaften des *Bilirubins* zeigte.

(1) Med.-chem. Untersuchungen, drittes Heft, 486.

**Hämoleten.**

G. Piccolo und Ad. Lieben (1) haben bei der Untersuchung des orangefarbigten Farbstoffs im *Corpus luteum* der Kuh die Angaben von Holm (2) bestätigt gefunden. Sie betrachten ihn als einen eigenthümlichen Körper und benennen ihn *Luteohämatoidin* oder *Hämoleten*, während sie Städeler's *Bilirubin* und Virchow's *Hämatoidin* für identisch halten.

**Milch.**

A. Commaille (3) fand in gefaulten Molken (nach 1 Jahr) eine kleine Menge von *Kreatinin*, und vermuthet, daß die Milch *Kreatin* enthalte, welches in Berührung mit faulenden Substanzen sich in Kreatinin verwandelt habe.

**Harn.**

C. Neubauer (4) bestätigt das von E. Schunk (5) beobachtete Vorkommen geringer Mengen von *oxalurs. Ammoniak* im Menschenharn.

Er beschreibt ferner das von Ihm angewendete Verfahren (6) zur Abscheidung des *Xanthins*, *Kreatinins* und des *Harnstoffs* aus dem Harn, hinsichtlich dessen wir auf die Abhandlung verweisen.

**Uromelanin.**

J. L. W. Thudichum (7) berichtet in einer ausführlichen Abhandlung über das Uromelanin, einen Harnfarbstoff (Preuss' besondere schwarze Materie.). Er schied es durch Behandlung von Harn mit Schwefelsäure ab als harte brüchige, glänzend schwarze Masse, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Es ist sehr leicht löslich in Alkalien und Ammoniak, aus welchen Lösungen es durch Säuren gefällt wird. Aus der Lösung in wenig Ammoniak wird es durch die meisten löslichen Salze der Erden und Metalle gefällt. Salpeters. Silber fällt es erst nach Zusatz von Essigsäure. — Bei der trockenen Destillation giebt es weiße Dämpfe aus, die sich zu einem neu-

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 645. — (2) Jahresber. f. 1867, 779. — (3) Compt. rend. LXVII, 958; Zeitschr. Chem. 1869, 93; Bull. soc. chim. [2] XI, 505. — (4) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 225. — (5) Jahresber. f. 1866, 749. — (6) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 233. — (7) J. pr. Chem. CIV, 257.

tralen Oel verdichten, worin salpeters. Quecksilberoxyd <sup>Uromelanin.</sup> einen rothen Niederschlag erzeugt. — In Salpetersäure löst sich das Uromelanin leicht mit dunkelrother Farbe. Wasser fällt aus der Lösung eine orangerothe Masse. Rauchende Schwefelsäure löst das Uromelanin mit purpurrother Farbe; Wasser fällt aus der frisch bereiteten Lösung das Uromelanin wieder aus, nach längerem Stehen nur noch theilweise. — Durch Einwirkung von Chlor erhält man eine braune, in Alkohol lösliche Substanz. — Thudichum giebt dem Uromelanin die Formel  $C_{38}H_{43}N_7O_{10}$ . Ausserdem stellte Er das neutrale Silbersalz  $C_{38}H_{40}N_7O_9Ag$  ( $= Ur + Ag - H_3O$ ), ferner die Salze  $Ur_2Ag_3$ ,  $Ur_3Ag_5$ ;  $Ur_5Ba_2$ ,  $Ur_3Ba$ ,  $Ur_4Ba_3$ ;  $Ur_5Ca_2$ ,  $Ur_4Ca_3$ ,  $Ur_2Ca_3$ ;  $Ur_3Zn$ ,  $Ur_5Zn_2$ ,  $Ur_3Zn$  und  $Ur_3Pb_2$  dar. Dem gechlorten Uromelanin giebt Er die Formel  $C_{38}H_{38}Cl_5N_7O_{10}$ . — Bezüglich des Näheren, besonders bezüglich der Angaben über Ursprung, physiologische und pathologische Bedeutung des Uromelanins verweisen wir auf die Abhandlung.

Versetzt man, nach Parisel (1), frischen normalen <sup>Urocyanin.</sup> Harn mit einer sehr kleinen Menge von phenyls. Ammoniak (?), so nimmt derselbe auf Zusatz von Salpetersäure eine schöne blaue Farbe an und zeigt hierauf ganz dieselben chemischen Reactionen, wie der von Parisel im Harn Cholerakranker bemerkte, *Urocyanin* genannte pathologische Farbstoff.

C. Dareste (2) theilt Weiteres über die von Ihm <sup>Eidotter.</sup> schon früher (3) im Eidotter gefundenen *Stärkmehlkörner* mit. Sie zeigen im polarisirten Licht unter dem Mikroskop die Erscheinung, wie sie Biot für das Pflanzenstärkmehl beschrieb. Durch Schwefelsäure oder Kalilauge werden sie zum Aufschwellen gebracht. Sie zeigen nicht immer

(1) N. Jahrb. Pharm. XXVIII, 29; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 398. — (2) Compt. rend. LXVI, 1125; Zeitschr. Chem. 1868, 569. — (3) Jahresber. f. 1866, 749.

**Eleotter.** die Gestalt von Körnern, sondern treten öfters auch in Gestalt gekrümmter Blättchen auf. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gehen sie in *Zucker* über, in so fern ihre Lösung Kupferoxyd in alkalischen Flüssigkeiten reducirt.

**Leber.** A. Eulenburg (1) bestätigt die Angabe Pavy's (2), daß die Leber im normalen Zustand keinen Zucker enthalte, und daß der von Anderen darin gefundene Zucker durch eine erst nach dem Tod eintretende Zersetzung entstehe. Indem Er lebenden Kaninchen Stücke der Leber abriß und diese rasch mit Weingeist und Glaspulver zerrieb, erhielt Er niemals (nach dem Verdampfen der Weingeistlösung, Aufnahme in Wasser und Ausfällen mit Bleiessig) mit frisch bereiteter Fehling'scher Lösung eine Reaction auf Zucker.

**Pankreas.** H. Dobell (3) theilt mit, daß Er den *Pankreassaft* von 40 Tauben stets sauer reagirend fand (unmittelbar nach dem Schlachten), während Collins bald alkalische, bald saure Reaction desselben beobachtete. Wurde das Pankreas mit Schweineschmalz zerrieben und allmählig Wasser zugesetzt, so entstand eine dicke weiße, rahmartige Flüssigkeit, welche durch Muslin geseiht wurde, um sie von den Stücken des Pankreas zu befreien. Sie ging rasch in Fäulniß über. Durch Schütteln mit Aether erhielt man zwei Schichten, deren *obere* beim Verdunsten Krystalle von Margarin in einer gleichförmig vertheilten körnigen Masse zeigte; sie emulsirte sich mit Wasser wieder zu einer rahmartigen Masse. Die *untere* Schichte enthielt *kein* Glycerin, dagegen gab der in Aether gelöste Theil beim Verseifen mit Bleioxyd eben so viel Glycerin, als das ursprüngliche Fett. Dobell schließt hieraus, daß der

(1) J. pr. Chem. CIII, 108. — (2) Jahresber. f. 1860, 584. — (3) R. Soc. Proc. XVI, 209; J. pr. Chem. CIV, 443.

Pankreassaft das Fett nicht in Glycerin und Fettsäuren zerlegt, sondern es nur eigenthümlich emulsionsfähig macht. Pankreas.

Dobell fand ferner, daß das Pankreas bei der Behandlung mit Wasser eine saure Lösung giebt, welche beim Verdunsten einen syrupartigen, schwer zu trocknenden Rückstand liefert, welchen Er *Pankreatin* nennt, ohne damit eine eigenthümliche Substanz bezeichnen zu wollen. 1 Th. Pankreatin verwandelt 16 Th. Schweineschmalz mit 100 Th. Wasser in eine rahmartige Emulsion.

J. Reiset (1) hat Seine Versuche (2) über den Re- Respiration.  
spirationsproceß der Thiere fortgesetzt, wobei Er hauptsächlich den Einfluß der Nahrung zu ermitteln suchte. Zu den Versuchen verwandte Er Kälber, die theils mit vegetabilischer, theils mit animalischer Nahrung (Milch) versehen wurden. Bei ersterer Fütterung wurde im Mittel 1,315 Liter Sumpfgas in der Stunde ausgeathmet. Die Bildung desselben beruht nach Seinen Versuchen auf unvollständiger Verbrennung der Pflanzennahrung. Bei animaler Nahrung tritt dasselbe nicht auf. Die bei letzterer Fütterung erhaltenen Gase nähern sich in der Zusammensetzung den von den Carnivoren ausgeathmeten. Bei Anwendung von butterfreier geronnener Milch verdoppelt sich die Stickstoffausscheidung beinahe. Bei den hiermit genährten Kälbern finden sich 88 pC. des verbrauchten Sauerstoffs in der ausgeathmeten Kohlensäure wieder, bei den mit gewöhnlicher Milch genährten 81 pC. — Die Respirationsproducte sind also mehr von der Art der Nahrung, als von der Gattung des Thieres abhängig.

J. Reiset (3) untersuchte die im Magen einer an der Blähkrankheit gefallenen Kuh enthaltenen Gase. Dieselben zeigten eine Spannung von 63 MM. Quecksilber (bei 753,6 MM. Bar.). Die Gase bestanden aus 74,33 pC. Kohlen-

Blähungs-  
gase.

(1) Compt. rend. LXVI, 172; Chem. Centr. 1868, 309. — (2) Jahresber. f. 1863, 637. — (3) Compt. rend. LXVI, 176.

säure, 23,46 pC. Sumpfgas und 2,21 pC. Stickstoff. Sauerstoff und Schwefelwasserstoff waren nicht vorhanden. Bei einem Kalbe betrug die Kohlensäure 76 pC.

Seröses Transsudat.

Nach Hilger (1) enthielt ein seröses Transsudat (von *Hydrocephalus chronicus*) in 100 Theilen :

Wasser	98,775
Feste Bestandtheile	1,225
Albumin	0,246
Asche	0,762.

Die Asche enthielt :

Chlornatrium	0,397	Chlorkalium	0,082
Schwefels. Kali	0,032	Phosphors. Natron	0,124
Phosphate des Kalks, Eisens und der Magnesia			0,096.

Die weiteren Bestandtheile der serösen Flüssigkeit waren Fibrin, geringe Mengen von Mucin nebst Harnstoff, Fett, Bernsteinsäure und Cholesterin, außerdem die stark reducirende Substanz, die von Hoppe schon näher beschrieben wurde (2), und ein dem Leucin ähnlicher Körper, den Scherer bei Untersuchung einer pathologischen Milz schon beobachtet hatte.

Fettbildung.

C. Voit (3) hat die von Ihm schon früher (4) angeregte Frage nach dem Ursprung des Fetts in dem Körper der Pflanzenfresser, nach dem Vorschlag Liebig's, durch Bestimmung des Fettgehalts des Futters einer Milchkuh, des in den Excrementen, sowie in der Milch ausgeschiedenen Fetts, also einerseits der *Fettproduction*, sowie andererseits des in der Nahrung und den Ausscheidungen enthaltenen Stickstoffgehalts zu entscheiden gesucht. Die Kuh nahm in sechs Tagen im Futter 1407 Grm. Stickstoff auf und schied im Harn, Koth und der Milch 1440 Grm. Stickstoff ab. In dem Futter waren 2663 Grm. Fett enthalten, im Koth 1044 Grm., in der Milch 1976 Grm. Fett, im Ganzen

(1) Chem. Centr. 1868, 33. — (2) Arch. f. pathol. Anatomie XIX. —

(3) Aus d. Sitzungsber. d. München. Acad. 1867 in Chem. Centr. 1868, 494; N. Rep. Pharm. XVII, 193. — (4) Jahresber. f. 1866, 727.

daher mehr in den Excreten : 357 Grm. Fett. Vergleicht <sup>Fettbildung.</sup> man hiermit das aus dem Stickstoffgehalt des Harns (562,4 Grm.) zu berechnende Quantum des im Körper umgesetzten Eiweißes und zieht für den mit dem Stickstoff ausgetretenen Kohlenstoff (im Harnstoff und der Kohlensäure) die erforderliche Kohlenstoffmenge ab, so reicht der übrigbleibende Kohlenstoff für 2120 Grm. Fett aus. Diese Menge übertrifft bei weitem das wirklich producirtes Fett, und es könnte daher der Kohlenstoff der Eiweißkörper noch zur Bildung von Milchzucker beitragen.

Voit schließt hieraus, daß auch bei den Pflanzenfressern die Kohlenhydrate nicht das Material für die Fettbildung abgeben.

Ähnliche Versuche sind von G. Kühn (1) veröffentlicht worden. Zwei Kühe, welche in den Excreten nahezu eben so viel Stickstoff ausschieden, als sie im Futter erhielten, schieden aus per Tag :

	I.	II.
Fett in der Milch	0,555	0,584 Pfund
„ in den Excrementen	0,187	0,189 „
Zusammen	0,742	0,773 „
Fett in dem Futter	0,554	0,556 „
Fettproduction	0,188	0,217 „

Der Stickstoffgehalt des Harns I. 0,0525 Pfd. entspricht 0,3281 Pfd. Eiweiß, und der im Harn II. 0,0455 Pfd. entspricht 0,284 Pfd. Eiweiß. Diese Eiweißmengen enthalten (nach Abrechnung des in dem Harnstoff und dem Glycocol der Hippursäure enthaltenen Kohlenstoffs) *nicht ganz*, aber annähernd, die für die Fettproduction nöthige Kohlenstoffmenge.

C. Voit (2) hat in neuen Versuchen an einem Hund <sup>Stoffwechsel.</sup> nachgewiesen, daß bei geeigneter Fütterung sämtlicher

(1) Landwirth. Versuchsstat. X, 418. — (2) Zeitschr. f. Biologie IV, 297.




Stickstoff der Nahrung wieder in dem Harn und Koth ausgeschieden wird.

Leichen-  
befund.

L. A. Buchner (1) fand in der Leiche einer an Vergiftung durch arsenige Säure gestorbenen Person acht Wochen nach der Beerdigung *Schwefelarsen* als zartes gelbes Pulver, namentlich in dem schleimigen Mageninhalt.

L. A. Buchner (2) beschreibt das Verhalten des Bluts in der Leiche einer durch Blausäure oder Cyankalium vergifteten Person, sowie das Verfahren der Nachweisung der Blausäure darin.

(1) N. Rep. Pharm. XVII, 386; J. pr. Chem. CIV, 866; N. Jahrb. Pharm. XXX, 288. — (2) N. Rep. Pharm. XVII, 584; J. pr. Chem. CIV, 338; N. Jahrb. Pharm. XXX, 193; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 108.



## Analytische Chemie.

---

Bunsen (1) hat Tabellen zur Benutzung beim *Aus-* <sup>Allgemein-</sup> <sub>waschen</sub> *der Niederschläge* berechnet, in welchen sowohl der Grad der Reinheit der ausgewaschenen Substanz ( $\frac{1}{100,000}$ ,  $\frac{1}{50,000}$ ,  $\frac{1}{20,000}$ ,  $\frac{1}{10,000}$  Verunreinigung), als auch die für ein bestimmtes Volumen Waschwasser nöthige Anzahl von Aufgüssen angegeben sind. Da sich die Menge des Waschwassers nach dem Verhältniß des Volumens der Flüssigkeit zu dem des darin befindlichen Niederschlags richtet, so ist auch noch die dieses Verhältniß ausdrückende Zahl, welche durch Abschätzen zu ermitteln ist, angegeben, und zu jeder derselben die für sie nothwendige Anzahl von Aufgüssen und das Gesamtvolum des Waschwassers notirt.

Die Schnelligkeit des Filtrirens hängt unter übrigens gleichen Umständen von der Differenz ab, welche zwischen den Drucken an der unteren und oberen Fläche der filtrirenden Flüssigkeiten herrscht. Besteht das Filter aus einer sehr festen Substanz, deren Poren durch Druck und andere Einflüsse nicht verändert werden, so ist das Volumen der in der Zeiteinheit durchfiltrirten Flüssigkeit jener Druckdifferenz nahezu proportional.

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 269.

Allgemeines.

Bei Filtrationen, wie sie nach dem bisher üblichen Verfahren bei analytischen Arbeiten vorkommen, pflegt diese Druckdifferenz durchschnittlich nicht mehr als 0,<sup>m</sup>004 bis 0,<sup>m</sup>008 Quecksilber zu beantragen. Um diese Druckdifferenz und damit die Schnelligkeit des Filtrirens steigern zu können, ohne ein Zerreißen der Papierfilter befürchten zu müssen, benutzt man kleine Platintrichter, welche man den Papierfiltern unterlegt. Ein solcher Platintrichter, dessen Herstellung genau beschrieben ist, darf in seiner Spitze keine, Licht durchlassende, Oeffnung zeigen.

Zur Hervorbringung der erhöhten Druckdifferenzen filtrirt man in einen starkwandigen Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Caoutchoucpropf verschlossen wird. In die eine Durchbohrung wird der Trichter eingesenkt, von der andern geht ein unmittelbar unter dem Pfropfen mündendes, auf beiden Seiten offenes Glasrohr aus, auf welches man zur Herstellung der gewünschten Druckdifferenz den Schlauch einer Wasserluftpumpe steckt.

Bezüglich der genaueren Ausführung der Filtration, sowie der Beschreibung der Luftpumpe und andere Details verweisen wir auf die Abhandlung.

Die nach der beschriebenen Methode ausgeführten Filtrationen zeigen beim Auswaschen eines Niederschlags von Chromoxydhydrat gegenüber der gewöhnlichen Methode eine Zeitersparnis von 13 : 1 und gegenüber der Decantationsmethode 8 : 1 bei übrigens vollständigerem Auswaschen der Niederschläge und Anwendung von etwa dem fünfzigsten Theil des Waschwassers.

Als ein weiterer Vortheil dieser Methode ist zu berücksichtigen, daß die Niederschläge unmittelbar nach dem Auswaschen behufs deren Wägung gegläht werden können, ohne daß ein Spritzen beim Erhitzen derselben zu befürchten wäre.

Zum Zwecke der einfachen Filtrationen kann man sogar die Luftpumpe ganz entbehren. Jeder Apparat, durch welchen sich eine Druckdifferenz von etwa einer Viertel-

Atmosphäre bequem hervorbringen läßt, genügt schon. Allgemeines.  
 Zwei gleich große, etwa 2 bis 4 Liter fassende Flaschen, welche dicht über dem Boden mit einem Hahn zur Regulirung des Wasserabflusses versehen sind, und deren eine mit Wasser gefüllt, möglichst hoch, während die andere möglichst tief aufgestellt ist, sind durch ihre am Boden angebrachten Oeffnungen mit einander vermittelt eines Caoutchoucschlauches in Verbindung gesetzt; auf beiden sind Caoutchoucstopfen mit einer Durchbohrung angebracht, welche mit Glasröhren versehen sind. Die in der Höhe angebrachte Flasche wird mit dem zur Aufnahme des Filtrats bestimmten Kolben in Verbindung gesetzt, und es kann alsdann durch Ausfließen des Wassers aus der oberen Flasche eine Luftverdünnung im Kolben hervorgebracht werden, welche hinreichend ist eine bedeutende Beschleunigung der Filtration zu bewirken. Ist die oben angebrachte Flasche leer, so wird sie mit der unten angebrachten, inzwischen gefüllten Flasche vertauscht.

Auch durch diesen einfacheren Apparat läßt sich eine große Ersparnis von Zeit bei Filtrationen erzielen, abgesehen von den Vortheilen, welche dadurch entstehen, daß der filtrirte Niederschlag zur weiteren Verarbeitung oft weit tauglicher ist. Wenn diese Zeitersparnis übrigens nicht gleich der berechneten ist, so kommt dies daher, daß Papierfilter bei der Filtration von Niederschlägen einen Theil ihrer Porosität einbüßen, so daß sich die Proportionalität der Zeit und der Druckdifferenz nur auf das Durchlaufen von Wasser oder anderer klarer Flüssigkeiten bezieht.

Nach F. W. Clarke (1) lassen sich die am schwierigsten zersetzbaren Mineralien, wie Chromeisenstein, Rutil, Aufschließung von Mineralien.

(1) Sill. Am. J. [2] XLV, 173; Dingl. pol. J. CXXXIX, 323; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 463; Zeitschr. Chem. 1868, 416; J. pr. Chem. CV, 246.

Auf-  
schliessung  
von Mineralien.

Zinnstein und andere, leicht und schnell, bei relativ niedriger Temperatur aufschliessen, durch Schmelzen des feingepulverten Minerals mit der dreifachen Menge Fluornatrium, welches Gemisch man in einem Platintiegel mit der zwölffachen Menge sauren schwefels. Kali's überdeckt hat. Meist ist die Schmelze in Wasser löslich, wenn nicht, so löst man in Salzsäure oder durch Erhitzen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und nachheriger Behandlung mit Wasser. So hat Clarke neben anderen, Zinnstein, Wolfram, Rutil, Chromeisenstein, Zirkon, Orthit, und Quarzsand aufgeschlossen. Clarke beschreibt die Darstellung von Fluornatrium aus Kryolith, den man statt dieses anwenden kann, wenn die Thonerde bei der nachherigen Analyse nicht hinderlich ist.

Die Aufschliessung der Mineralien mit Fluorammonium nach Rose lässt sich dadurch erleichtern, dass man schwefels. Ammoniak hinzusetzt.

Fr. Mohr (1) giebt eine Erklärung für die Erscheinung, dass bei *Aufschliessung von Silicaten durch Flusssäure* öfters Reste des Minerals der Zersetzung entgehen. Nach Mohr enthalten alle krystallinischen Silicate die Kieselsäure in einem verdichteten cohärenten Zustande und sind sämmtlich, wie der Bergkrystall, aus einer wässerigen Lösung entstanden und waren alle, ausser in Laven, einer starken Hitze noch nicht ausgesetzt. Diefs erkläre die ungemein schwierige Zersetzbarkeit durch Flusssäure. Während nämlich amorphe Kieselsäure, wie ein Opal, von Flusssäure energisch und mit bedeutender Wärmeentwicklung aufgelöst wird, widersteht der Bergkrystall der Einwirkung derselben ziemlich lange. Nach einer Beobachtung von H. Rose (2) wird nun Bergkrystall durch Erhitzen als ganzer Krystall zwar nicht verändert, dagegen als Pulver zeigt sich eine bedeutende Verminderung des specifischen

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 291. — (2) Jahresber. f. 1859, 148.

Gewichtes. Deville hat sogar durch Schmelzen von nahezu 20 Grm. Bergkrystall vor dem Knallglasgebläse ein Glas erhalten vom spec. Gew. 2,2, das sich nun gepulvert sehr leicht in Flusssäure löste. Es hat sich hierbei die krystallisirte Kieselsäure (2,6 spec. Gew.) in amorphe Kieselsäure (2,2 spec. Gew.) verwandelt.

Auf-  
schliefsung  
von Silicaten.

Alle diese Thatsachen zusammengehalten kommt Mohr zu dem Schlusse, dafs es rathsam sei die Silicate, vor ihrer Aufschliefsung mit Flusssäure, stark zu glühen. Längeres Glühen ersetzt hierbei die Heftigkeit der Hitze. Er zeigt an Beispielen, dafs eine Reihe von Mineralien durch Glühen ihr spec. Gew. verkleinern, und zwar Epidot um 0,1310, Labrador 0,1639, Adular 0,2100, Lepidolith 0,3080, Hornblende 0,3903, Bergkrystall 0,4510, Augit 0,4612, Axinit 0,4790, Idokras 0,4850, Chrysolith 0,5296, Granat 0,6800, während Opal unverändert bleibt.

Mohr führt zugleich die schon vor 18 Jahren von Rammelsberg (1) gemachte Beobachtung an, dafs Turmalin erst nachdem er stark erhitzt worden, von Flusssäure vollständig gelöst werde.

E. Frankland und H. E. Armstrong (2) haben die bisher gebräuchlichen Methoden der Wasseranalyse geprüft und durch eine große Reihe von Versuchen nachgewiesen, dafs viele derselben sehr ungenau sind. Sie verwerfen die Methode zur Bestimmung der festen Bestandtheile durch Verdampfen des Wassers mit einem bekannten Gewicht kohlens. Natrons und Erhitzen des Rückstandes auf 120 bis 130° C., weil dabei ein Austreiben des Ammoniaks, welches als Ammoniaksalz im Wasser enthalten ist, sowie auch eine Zersetzung etwa vorhandenen Harnstoffs unter Austritt von kohlens. Ammoniak stattfindet.

Wasser-  
analyse.

(1) Jahresber. f. 1850, 744. — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 77; Pharm. J. Trans. [2] IX, 387, 376; Zeitschr. Chem. 1868, 345; J. pr. Chem. CIV, 821.

Wasser-  
analyse.

Dieser Fehler kann übrigens dadurch verkleinert werden, daß man das kohlen. Natron ganz wegläßt und den Rückstand nur bei 100° C. trocknet. Allerdings bleibt dann öfters noch etwas Wasser im Rückstand, aber da dieses als mit Bestandtheilen des Rückstandes chemisch verbunden anzusehen ist, so gehört es eigentlich auch zu dem festen Bestandtheile des Wassers. Auch die Bestimmung flüchtiger und organischer Substanz durch mäßiges Erhitzen des zuerst bei 120 bis 130° C. getrockneten, alsdann mit kohlensäurehaltigem Wasser behandelten und nach dem Eindampfen wieder bei 120 bis 130° C. getrockneten Rückstandes ist ungenau.

Die Mengen der organischen Substanzen aus dem Verbrauch von übermangans. Kali zu deren Oxydation zu bestimmen, ist nach den Verfassern ungenau.

Ebenso verwerfen die Verfasser das von Miller bei der Wasseranalyse angewendete Verfahren von Pugh (1) zur Bestimmung der salpetrigen und Salpetersäure, welches auf der Umwandlung von Zinnchlorür zu Zinnchlorid durch freie Salpetersäure beruht, da sie die Beobachtungen von Chapman und Schenk (2) bestätigen, daß auch organische Substanzen, wie Zucker und Stärke, eine solche Umwandlung bewirken können. Die Bestimmung des Ammoniaks durch Destillation des Wassers mit Baryhydrat oder kohlen. Natron, Ansäuern des Destillats mit titrierter Säure oder Anwendung der Hadow'schen Modification des Nef'sler'schen Verfahrens, ist deshalb nicht anwendbar, weil stickstoffhaltige organische Substanzen zur Entwicklung von Ammoniak Veranlassung geben. Chapman (3) hat deshalb die directe Anwendung des Nef'sler'schen Reagens vorgeschlagen. Aber dabei ist oft die gelbe Farbe mancher Trinkwasser hinderlich, eben so wie

(1) Jahresber. f. 1859, 672. — (2) Jahresber. f. 1867, 840. —

(3) Jahresber. f. 1867, 841.

der Gehalt an kohle. Kalk (1), welcher eine störende Trübung erzeugt. Die Verfasser (2) beseitigen diesen Uebelstand übrigens durch Zusatz von Chlorcalcium und kohle. Natron, wodurch nach einiger Zeit eine vollständige Klärung der Flüssigkeit erreicht wird.

Eine Vergleichung der von den Verfassern vorgeschlagenen Methode der Bestimmung organischer Substanzen im Wasser mit der von Wanklyn, Chapman und Smith (3) gegebenen führte zu dem Resultat, daß letztere meist unrichtige Resultate liefert, indem bei der letztern bald zu hohe, bald zu niedere Zahlen gefunden werden. Wanklyn und Chapman (4) haben übrigens auf diese Kritik ihres Verfahrens geantwortet.

Die Methode, welche Frankland und Armstrong für die Wasseranalyse anwenden, zerfällt in vier Operationen. 1) Bestimmung der sämtlichen festen Bestandtheile. 2) Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs in den organischen Theilen der festen Bestandtheile. 3) Bestimmung des Stickstoffs der salpetrig. und salpeters. Salze. 4) Bestimmung von Ammoniak.

1) Zur Bestimmung der sämtlichen festen Bestandtheile wird ein halber Liter Wasser so rasch wie möglich in einer gewogenen Platinschale im Dampf oder Wasserbade verdunstet und der Rückstand nach dem Trocknen bei 100° C. gewogen.

2) Um den organischen Kohlenstoff und Stickstoff zu bestimmen ist es nöthig, aus dem Wasser sämtliche freie und gebundene Kohlensäure zu entfernen. Frankland und Armstrong erreichten dies durch Zusatz von Borsäure, haben dieselbe jedoch wieder verlassen und benutzen nun schweflige Säure, mit welcher das Wasser eingedampft

(1) Bolley, Jahresber. f. 1867, 842. — (2) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 479. — (3) Jahresber. f. 1867, 827. — (4) Chem. News XVIII, 165; Chem. Soc. J. [2] VI, 152.



Wasser-  
analyse.

wird. Sie erreichen hierdurch den doppelten Zweck, sowohl die gebundene Kohlensäure auszutreiben, als auch die vorhandene salpetrige und Salpetersäure zu reduciren und damit zu entfernen, eine Bedingung für die Genauigkeit der Stickstoffbestimmung. Zwei Liter Wasser werden mit 60 CC. frisch bereiteter gesättigter Lösung von schwefliger Säure versetzt. Die Hälfte dieser Flüssigkeit wird darauf 2 bis 3 Minuten lang gekocht, und wenn sie nicht große Mengen von kohlens. Salzen enthält, während des Siedens mit 2 Grm. schwefl. Natron versetzt, um die bei dem nachherigen Abdampfen sich bildende Schwefelsäure zu binden. Um sicher zu sein, daß aller Stickstoff der salpeters. Salze entweiche, ist es auch gut einige Tropfen einer Eisenchlörür- oder Eisenchloridlösung hinzuzusetzen. Das zum Sieden erhitzte Wasser wird hierauf in einer halbkugeligen Glasschale von ungefähr 100 CC. Inhalt auf dem Wasserbad verdampft. Die Schale muß dabei immer mit gespanntem Papier überdeckt und die Luft frei von Ammoniak sein. Nach dem Verdunsten wird die Glasschale auf Glanzpapier gesetzt und der trockene Rückstand mit Hülfe eines Achat- oder Glaspistills mit chroms. Bleioxyd gemischt. Dieses Gemisch bringt man vollständig in das Ende einer 16 Zoll langen Glasröhre, welche an diesem Ende zugeschmolzen ist. Der übrige Theil der Röhre wird mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer beschickt. Nachdem nun durch eine Sprengel'sche Luftpumpe, während der vordere Theil der Röhre erhitzt wurde, die Röhre luftleer gemacht worden, beginnt man die Verbrennung, und fängt die sich entwickelnden Gase über Quecksilber auf. Mit Hülfe eines Verfahrens, welches Frankland in einer besonderen Abhandlung (1) beschreibt, wird das Gasgemisch, welches aus Kohlensäure, Stickstoff und Stickstoffoxyd besteht, analysirt.

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 109.

Der so gefundene Stickstoff kann in dem Wasser in organischer Verbindung und als Ammoniak vorhanden sein. Letzterer muß von der Gesamtmenge abgezogen werden. Verfasser haben durch specielle Versuche gefunden, daß bei einiger Uebung der Fehler nicht größer als 0,00032 Grm. Kohlenstoff und 0,00045 Grm. Stickstoff bei einem Liter Wasser ist. Das hier verwendete Kupferoxyd muß aus Blattkupfer durch Erhitzen in einem Luftstrom dargestellt sein.

Wasser-  
analyse.

3) Die Bestimmung des in Form von salpetrigs. und salpeters. Salzen vorhandenen Stickstoffs kann durch eine Modification des von Walter Crum (1) vor zwanzig Jahren vorgeschlagenen Verfahrens mit großer Genauigkeit ausgeführt werden. Der trockene Rückstand von dem halben Liter Wasser, der zur Bestimmung 1) gedient hat (2), wird mit einer kleinen Menge von destillirtem Wasser behandelt, darauf ein sehr geringer Ueberschuß von schwefels. Silberoxyd zugesetzt, um die für die Bestimmung schädlichen Chloride in schwefels. Salze zu verwandeln und das Filtrat in einem kleinen Becherglase auf 2 bis 3 CC. verdunstet. Diese Flüssigkeit wird alsdann in eine Glasröhre gebracht, die mit einem Trichter und einem an der verengten Stelle angebrachten Hahn versehen und vorher in der Quecksilberwanne mit Quecksilber gefüllt ist. Das Becherglas wird mit Wasser und concentrirter Schwefelsäure ausgewaschen. Beim Einfüllen der Flüssigkeit in die Röhre muß der Eintritt von Luft vermieden werden. Die Röhre wird alsdann tüchtig umgeschüttelt, indem man die untere Oeffnung mit dem Daumen schließt. Nach einiger Zeit dringt Quecksilber zwischen der Röhre

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 957. — (2) Wenn das Wasser salpetrigs. Salze enthält, so muß man für diese Bestimmung  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser nehmen, und die salpetrige Säure zuerst durch übermangans. Kali in Salpetersäure verwandeln.

Wasser-  
analysen.

und dem Finger in feinem Strahle aus. In 3 bis 5 Minuten ist die Reaction beendet. Man führt das nun gebildete Stickstoffoxyd in eine graduirte Röhre über.

4) Die Bestimmung des Ammoniaks (1) gelingt leicht mit Hülfe der oben angegebenen Abänderung der Hadownesler'schen Methode.

Zum Schlusse ihrer Abhandlung bringen die Verfasser noch Betrachtungen über die Bedeutung genauer Wasseranalysen, namentlich genauer Stickstoffbestimmungen, sowie über die Herkunft der Stickstoffverbindungen im Flusse, Brunnen- und Seewasser. Zugleich theilen Sie die Methode der Berechnung und des Ausdrucks für die Stickstoffmenge mit; bezüglich dieser Einzelheiten sei auf die Abhandlung selbst verwiesen. Die Mittheilung einer Reihe von Analysen von verschiedenen Wassern ist ebenfalls dort zu finden.

Soll die Analyse eines Mineralwassers in *einer* Portion geschehen, so verfährt man nach A. Commaille (2) folgendermaßen. Das Wasser wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit salzs. Wasser aufgenommen, nachdem man ihn etwas erhitzt hat. Die Kieselsäure bleibt dann zurück. Die Lösung wird nach dem Filtriren mit reinem gefälltem kohlen. Baryt versetzt und schwach erwärmt. Der Niederschlag enthält alsdann die Schwefelsäure und Phosphorsäure, Eisenoxyd und Thonerde des Wassers und außerdem überschüssigen kohlen. Baryt, die Lösung den Kalk, die Magnesia, das Kali und Natron als Chloride.

1) Den Rückstand löst man in erwärmter verdünnter Salzsäure. Es bleibt schwefels. Baryt zurück. Die Phosphorsäure wird aus der Lösung nach Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure durch Magnesia u. s. w. gefällt bei Gegenwart von Weinsäure. Im Filtrat vom Phosphorsäureniederschlag zerstört man nach dem Abdampfen die

(1) Chem. News XVII, 247. — (2) J. Pharm. VII, 321.

Weinsäure durch Glühen und bestimmt darin Eisenoxyd und Thonerde nach den gewöhnlichen Methoden.

2) Aus der Lösung fällt man mit oxals. Ammoniak den Kalk, mit Baryt die Magnesia und bestimmt dann die Alkalien auf die gewöhnliche Weise. Bezüglich der Fällung der Magnesia durch Baryt bemerkt Commaille, daß dieselbe vollständig sei, sobald man den Zutritt der Luft verhindere, weil dann die Bildung von kohle. Baryt vermieden werde.

Th. P. Blunt (1) weist *Salpetersäure im Trinkwasser* auf folgende Weise nach. Einige CC. Wasser werden mit einhalbprocentigem Natriumamalgam zusammengebracht. Es entwickelt sich kein Wasserstoff und alle Salpetersäure wird zu Ammoniak reducirt, wenn man etwa 12 Stunden stehen läßt. Nachdem von dem rückständigen Natriumamalgam abgegossen ist, giebt die Flüssigkeit mit dem Nef'sler'schen Reagens eine deutliche Färbung. Bei einer Verdünnung von 1 auf 1000 einer Lösung von salpeters. Kali erhielt Blunt sehr deutliche Reactionen.

Enthält das Wasser schon an und für sich Ammoniak, so muß selbstverständlich dasselbe durch Eindampfen des Wassers mit Kali entfernt werden.

Marx (2) schlägt vor, die *Salpetersäure im Brunnenwasser* mit Indigolösung in folgender Weise zu titriren. Man versetzt in einem ungefähr  $\frac{1}{4}$  Liter fassenden Kochkolben 50 CC. des Wassers mit 100 CC. concentrirter reiner Schwefelsäure. Die Flüssigkeit hat dann die Temperatur 120° C. Man giebt alsdann aus einer Bürette eine titrirte Indigolösung hinzu, bis eine deutlich grüne Färbung eingetreten ist. Die Verdünnung der Indigolösung ist ungefähr so, daß 4 CC. derselben 1 Mgrm. Salpetersäure entsprechen. Marx hat auf diese Weise das Wasser von

(1) Chem. News XVIII, 179; Zeitschr. Chem. 1868, 734. —  
(2) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 412.

Wasser-  
analysen.

14 Brunnen Stuttgart untersucht und darin von 0,000 Grm. bis 0,410 Grm. Salpetersäure im Liter gefunden.

Gräger (1) macht einige practische Vorschläge für die Bestimmung der *Alkalien in Brunnen- resp. Trinkwassern*. Durch kohlen. Silberoxyd werden die Chlormetalle im Wasser in Carbonate verwandelt. Die alkalischen Erden werden dadurch gefällt und bleiben mit dem entstandenen Chlorsilber auf dem Filter. Die Lösung der kohlen. Alkalien wird zur vollständigen Abscheidung der Magnesia gekocht und mit Salzsäure angesäuert, um das Kali mit Platinchlorid fällen zu können.

Enthält ein Wasser Schwefelsäure, so wird es, zur Abscheidung derselben, zunächst mit Chlorbaryum versetzt. Sind übrigens die Alkalien an Salpetersäure gebunden, wie diess in den Brunnenwassern größerer Städte häufig der Fall ist, so kann man dieselben nicht in der angegebenen Weise bestimmen.

Anstatt die vorhandenen Sulfate durch Chlorbaryum in Chlortür umzuwandeln und diese durch kohlen. Silberoxyd in kohlen. Alkalien überzuführen, kann man diese Umwandlung auch durch kohlen. Baryt bewirken, mit welchem man das Wasser erhitzt. Gräger hat bei dieser Gelegenheit die Erfahrung gemacht, daß die Ueberführung der Sulfate in Carbonate sehr bald und vollständig gelingt bei den Erden (Kalk und Magnesia), daß dagegen schwefels. Alkalien nur unvollständig zersetzt werden. Da im Wasser alle Sulfate in Carbonate verwandelt werden, hält Gräger die Annahme für berechtigt, daß Schwefelsäure im Wasser an Kalk gebunden sei.

Chevalet (2) bestimmt den Gesamtbetrag von *kohlen. Salzen in Wassern*, indem Er 200 CC. derselben nach der Filtration mit ungefähr 0,5 Grm. Salmiak destillirt, die zu-

(1) N. Jahrb. Pharm. XXX, 2. — (2) Bull. soc. chim. [2] X, 90; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 91.

erst übergehenden 100 CC. in 10 CC. sehr verdünnter Schwefelsäure auffängt, und im Destillat, nach Entfernung der Kohlensäure, die noch nicht durch Ammoniak gebundene Schwefelsäure acidimetrisch bestimmt.

Wasser-  
analyse.

Eine von A. Barthélemy (1) angegebene Methode der *Bestimmung von Bicarbonaten*, namentlich in natürlichen Wassern, gründet sich auf deren Verhalten zu einer Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul, welche mit ihnen einen im Ueberschuß des Fällungsmittels löslichen gelblichen Niederschlag giebt. Auch zur quantitativen Bestimmung hat Barthélemy diese Eigenschaft benutzt. Von einer bestimmt verdünnten Quecksilberoxydullösung wird so lange zur Probeflüssigkeit zugesetzt, bis der erst entstandene Niederschlag wieder vollständig gelöst ist. Die Anwesenheit von Chlormetallen kann störend wirken, wenn davon eine größere Menge vorhanden ist.

Bezüglich der Details der Ausführung solcher Bestimmungen verweisen wir auf die Abhandlung.

Ch. Lory (2) vermeidet die Nachtheile von Barthélemy's Verfahren, indem Er phosphors. Kupferoxyd in einem geringen Ueberschuß von Salzsäure gelöst verwendet, mit welchem Reagens in den Lösungen von Bicarbonaten Niederschläge, die im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich sind, entstehen. Lory verfährt dann genau wie Barthélemy. Er bereitet sich das Reagens durch Fällen von Kupferchlorid mit phosphors. Natron und Auflösen des ausgewaschenen Niederschlags in möglichst wenig Salzsäure. Diese Kupferlösung wird derart verdünnt, daß 4,4 CC. derselben 0,22 Grm. gebundener Kohlensäure in einem Liter Wasser entsprechen. Er erreicht diese Concentration, indem Er 0,265 Grm. kohlens. Natron in Wasser löst, die

(1) Ann. chim. phys. [4] XIII, 80; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 91; J. Pharm. VII, 334; Bull. soc. chim. [2] IX, 371. — (2) Compt. rend. LXVII, 237; Dingl. pol. J. CXV, 230; Chem. News XVIII, 169; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 94; Zeitschr. Chem. 1868, 664.

Wasser-  
analyse.

Lösung mit Kohlensäure sättigt, auf 1000 CC. verdünnt. 100 CC. sollen dann 4,4 CC. der Kupferlösung verbrauchen. Bei der Prüfung eines Wassers hat man dann nur die für 100 CC. verbrauchte Anzahl CC. der Kupferlösung mit 5 zu multipliciren, um direct die Anzahl Centigramme gebundener Kohlensäure im Liter zu erhalten. Die Anwesenheit freier Kohlensäure ist ohne Einfluß.

Schacht (1) hat berichtet über *Untersuchungen verschiedener Trinkwasser* auf ihren Gehalt an organischen Substanzen. Er arbeitete nach den Methoden von Kugel (2), F. Schulze und Goppelsröder (3).

Analyse der  
Basalte.

Mohr (4) bestimmt den *Gehalt der Basalte an Magneteisen* aus der Menge des vorhandenen Eisenoxyds, welche entweder durch Zersetzung desselben in einem verschlossenen Gefäße mit Jodkalium und Salzsäure und Bestimmung des freien Jods mit zehntelunterschwefligs. Natron, oder durch Zersetzung mit Zinnchlorür und Rückmessung des nicht verbrauchten Zinnchlorürs mit Jodlösung ermittelt wird. Bezüglich der Betrachtungen Mohr's über die Bedeutung des Magneteisens für den Basalt, verweisen wir auf den geologischen Theil dieses Jahresberichtes.

Boden-  
analyse.

P. Latschinoff (5) hat *Untersuchungen über Bodenanalyse* angestellt. Er fällt aus dem salzs. Auszug des Bodens Thonerde und Eisenoxyd mit der Phosphorsäure, durch Ammoniak, verdünnt in einer Literflasche bis auf 1 Liter und läßt absitzen. Die ganze Masse wird alsdann gewogen, filtrirt und der Niederschlag ebenfalls gewogen. Im Filtrat werden Alkalien und alkalische Erden bestimmt.

Bessere Resultate erhält man noch, wenn man die Chloride in Nitrate verwandelt. Dieselben werden nach

(1) Arch. Pharm. CXXXV, 10. — (2) Jahresber. f. 1867, 880. — (3) Basler Naturf. Gesellsch. 1867, 46. — (4) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 450. — (5) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 211; Zeitschr. Chem. 1869, 60.

der Methode von Deville und Weeren (1) durch Erhitzen zerstört. Der Rückstand wird mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, behandelt, alsdann mit salpeters. und ätzendem Ammoniak erwärmt. Es bleibt Eisenoxyd und Thonerde mit Phosphorsäure zurück. Man filtrirt und wäscht mit Wasser aus, welches etwas salpeters. Ammoniak enthält. In dem Rückstand bestimmt man die Phosphorsäure nach dem Schmelzen mit kohlen. Natron, Ausziehen der Schmelze mit Wasser und Fällen der Phosphorsäure in diesem Auszug mit molybdäns. Ammoniak auf die gewöhnliche Weise. Uebrigens ist es nöthig, den zuletzt erhaltenen Magnesiaphosphorsäureniederschlag nochmals mit kohlen. Natron zu schmelzen und in dem wässerigen Auszug dieser Schmelze die Phosphorsäure nochmals mit Magnesia zu fällen.

Boden-  
analyse.

Nach J. König (2) setzt man zu der von den unlöslichen Stoffen abfiltrirten salzs. Lösung der *Pflanzenaschen* eine bestimmte Menge Eisenchlorid, von bekanntem und zur vollständigen Bindung der Phosphorsäure hinreichendem Eisengehalte und fällt alsdann, nach der von Reichardt (3) angegebenen Methode, phosphors. Eisenoxyd. Der Niederschlag wird nach dem Filtriren und Auswaschen in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung in zwei Theile getheilt, in einem die Phosphorsäure mit Molybdänsäure gefällt und im andern das Eisen titirt. So findet man gleichzeitig den Eisengehalt der Asche.

Pflanzen-  
aschen.

W. Valentin (4) giebt in einer ausführlichen Beschreibung ein Verfahren an, um *Schwefel im Leuchtgas* zu bestimmen. Dasselbe beruht darauf, daß beim Durchleiten eines Gemenges von Leuchtgas mit Luft oder Sauerstoff durch eine glühende Porcellanröhre, in welcher sich Platin-

Schwefel.

(1) Jahresber. f. 1855, 782. — (2) Landw. Versuchsstation X, 401. —  
(3) Jahresber. f. 1866, 804. — (4) Chem. News XVII, 89; Zeitschr.  
analyt. Chem. VII, 371.



**Schwefel.** schwarz befindet, der Schwefel vollständig in schweflige und Schwefelsäure verwandelt wird. Im Absorptionsapparate werden die Dämpfe dieser beiden Säuren aufgefangen und alsdann nach geschehener vollständiger Oxydation der schwefligen Säure als schwefels. Baryt gefällt und gewogen.

So findet Valentin in je 1 Cub. Meter verschiedener Leuchtgassorten Londons 0,3 bis 0,8 Grm. Schwefel (1).

Gleichzeitig hat Valentin eine Vergleichung Seiner Methode mit der von Lethaby (2) vorgenommen und gefunden, daß mit Hülfe letzterer stets bedeutend weniger Schwefel erhalten wird.

Herm. Wählert (3) hat einen Apparat zur gleichzeitigen *Bestimmung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs* im Leuchtgase beschrieben, bei dessen Anwendung sich rasch sichere Resultate erhalten lassen. Das Princip ist folgendes. Zwei annähernd gleich große Gefäße werden mit Leuchtgas gefüllt, das erste mit Kohlensäure- und Schwefelwasserstoff-haltigem Gase, und das zweite mit solchem Gase, welchem durch Braunstein der Schwefelwasserstoff entzogen worden war. Läßt man alsdann in beiden Gefäßen durch Kali die Kohlensäure und im ersten noch den Schwefelwasserstoff absorbiren, so erfährt man aus der Volumverminderung im ersten Gefäß die Gesamtmenge der beiden Gase, aus dem zweiten Gefäße die Menge der Kohlensäure. Aus diesen Daten läßt sich das gesuchte Resultat berechnen. Die genauere Einrichtung des Apparates ist in der Abhandlung nachzusehen.

**Schweflige  
Säure.**

E. Reichardt (4) schlägt die Anwendung des Aluminiums statt des Zinks bei der Nachweisung von schwef-

(1) Die Angaben Valentin's sind ausgedrückt in engl. Cub. Fuß und in Grains: 1 Grm. = 15,438 troy Grains, 1 Cub. Fuß = 0,02831 Cub. Met.; Chem. News XVII, 297. — (2) Jahresber. f. 1863, 778. —

(3) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 58. — (4) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 193.

liger oder unterschwefliger Säure nach der Methode von Reynolds (1) vor.

F. Muck (2) verfährt zur *Bestimmung von Schwefel, Phosphor und Kupfer in Eisenerzen* folgendermaßen. 5 bis 10 Grm. des fein gepulverten Eisensteins werden mit *höchstens* dem gleichen Gewicht Salpeter und eben so viel kohlens. Natron in einem Platintiegel geschmolzen. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, was bei Einhalten der genannten Mengenverhältnisse leicht geht, und in derselben mit Chlorbaryum die Schwefelsäure bestimmt, nachdem die Kieselsäure abgeschieden.

Schwefel im Eisen.

In dem Rückstand fällt man nach Auflösung in Salzsäure und Reduction mit schwefliger Säure das Kupfer mit Schwefelwasserstoff, löst wieder auf, fällt nochmals mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat von diesen Niederschlägen vermennt man mit dem chlorbaryumhaltigen der Schwefelsäurebestimmung und bestimmt darin die Phosphorsäure, indem man die Flüssigkeit mit essigs. Natron zum Sieden erhitzt, und durch Eintröpfeln von Chlorwasser das Eisenoxydul theilweise in Oxyd überführt. Den Niederschlag behandelt man zur Bestimmung der Phosphorsäure in bekannter Weise.

W. F. Gintl (3) löst zum Behufe der *Schwefelbestimmung im Roheisen* dasselbe in fein gepulverter Form in Eisenchlorid auf. Es bleibt sämmtlicher Schwefel neben Phosphor, Silicium und Graphit zurück. Dieser Rückstand wird mit Salpeter und Aetzkali geschmolzen und in der Schmelze die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Die Resultate sind befriedigend und weichen kaum von denjenigen ab, die nach der von G. Lip-

(1) Jahresber. f. 1863, 670. — (2) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 417. — (3) Wien. Acad. Ber. LVIII, 2. Abth., 329; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 427; Dingl. pol. J. CXG, 113; Zeitschr. Chem. 1868, 781; J. pr. Chem. CV, 114.

pert (1) empfohlenen und von Fresenius als zuverlässig bezeichneten Methode erhalten werden.

Kohlenstoff  
im Eisen.

Nach Boussingault (2) mischt mangelpulvertes Roheisen behufs der *Bestimmung seines Kohlenstoffgehaltes* mit dem 15 fachen Gewichte feuchten Quecksilberchlorids und reibt die Masse eine halbe Stunde in einem Achatmörser. Der Brei wird mit Wasser verdünnt und in einem Becherglase eine Stunde lang bei 80 bis 100° C. digerirt, dann bringt man das Ganze auf ein Filter und wäscht es mit heissem Wasser aus. Das nun entstandene, im Luftbade vollständig ausgetrocknete Quecksilberchlorür wird in ein Platinschiffchen gebracht und dieses in ein Glasrohr eingeschoben, durch welches man einen Strom von trockenem Wasserstoffgas leitet. In diesem Gasstrome erhitzt man nun das Schiffchen nach und nach zum Rothglühen; das entstandene Quecksilberchlorür verflüchtigt sich, ohne eine Zersetzung zu erleiden, wenigstens reducirt sich nur eine sehr geringe Quecksilbermenge. Das Wasserstoffgas wird, ehe es in die Röhre eintritt, durch eine Schicht von Platinschwamm hindurchgeleitet, wodurch ihm alles etwa vorhandene Arsen und sämmtlicher Sauerstoff entzogen wird. Mit der fortschreitenden Verflüchtigung des Quecksilberchlorürs tritt der Kohlenstoff immer deutlicher hervor. Man läßt das Schiffchen im Wasserstoffstrome erkalten und wägt. Die Kohle wird nach dem Wiegen verbrannt, wobei sie eine Asche zurücläfst. Bevor man diesen Rückstand wägt, erhitzt man ihn in einem Wasserstoffstrom zum Rothglühen. Dieser Rückstand enthält Kieselsäure. Diese Kieselsäure rührt vom Siliciumeisen her, sofern dieselbe aus Kohle zurückgeblieben, welche von Stahl oder

(1) Zeitschr. analyt. Chem. II, 48. — (2) Compt. rend. LXVI, 878; Chem. News XVII, 267; Zeitschr. Chem. 1868, 535; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 120.

Stabeisen stammt. Uebrigens entspricht sie nicht dem Kohlenstoff im Eisen. ganzen Siliciumgehalt.

Nach Damour gelingt die Auflösung des Eisens ohne vorherige Zerkleinerung. Man hängt das Stahlstück an einer Platinspirale in eine verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid. An einem warmen Orte löste sich in zwei Tagen sämmtliches Eisen auf. Gleichzeitig theilt Boussingault die Analyse eines chromhaltigen Roheisens aus Südamerika mit, welches in einem Holzkohlenofen aus oxydulischen Erzen erblasen war. Es enthielt 92,5 pC. Eisen und 1,95 pC. Chrom.

Um Graphit und Silicium neben Mangan im Eisen und Stahl zu bestimmen, löst man nach Eggertz (1) in Schwefelsäure (4 CC. concentrirte Schwefelsäure mit 20 CC. Wasser verdünnt) und filtrirt auf einem gewogenen trockenen Filter. Der bei der Lösung zurückgebliebene Graphit wird mit der Kieselsäure gewogen. Durch Glühen wird der erstere verbrannt und verflüchtigt und die Kieselsäure bleibt rein zurück.

Um die bei der Bestimmung des *Siliciums im Eisen und Stahl* Silicium im Eisen. unterlaufende Unsicherheit, welche veranlaßt ist durch den Gehalt fast jeder Eisen- und Stahlsorte an Schlacke, zu beseitigen, hat Eggertz (2) folgendes Verfahren der Analyse eingeschlagen, welches sich auf die Eigenschaft des Eisens gründet, durch mit Wasser verdünntes Brom gelöst zu werden. Statt des Broms läßt sich mit Vortheil auch Jod zur Lösung verwenden (3).

3 Grm. fein gepulvertes Eisen werden allmählig in ein etwa 100 CC. fassendes Becherglas, in dem sich 15 Grm.

(1) Chem. News XVII, 282. — (2) Chem. News XVII, 100, 115; Engineering, Januar 1868, S. 71 und 91; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 119; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 500. — (3) Das Verfahren, Eisen in Brom zu lösen, um die verunreinigenden Bestandtheile zu bestimmen, ist übrigens schon von Nicklès empfohlen worden. Compt. rend. LV, 503 und Jahresber. f. 1862, 604.

Silicium im  
Eisen.

Jod und 15 Grm. frisch ausgekochtes destillirtes Wasser befinden, eingetragen, während man durch Einstellen des Becherglases in Eis die Temperatur der Masse möglichst auf 0° C. zu erhalten sucht.

Das Eisen löst sich im Laufe einiger Stunden vollständig und ohne Gasentwicklung auf. Nun wird mit 30 CC. Wasser versetzt, nach tüchtigem Umrühren auf gewogenem Filter filtrirt, und das zurückbleibende dunkelgefärbte Pulver mit Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird alsdann mit dem Filter gewogen und dann verbrannt, darauf wird das Gewicht des Glührückstandes bestimmt. Mit Soda wird alsdann die Kieselsäure aus demselben ausgezogen. Da ein Theil der aus dem Silicium des Eisens durch Einwirkung des Jods entstandenen  $\text{SiO}_2$  sich möglicherweise mit der Schlacke vereinigen kann, wo es dann durch Soda nicht zu extrahiren wäre, so ist diese Methode für sehr genaue Analysen nicht zu empfehlen.

Wendet man als Lösungsmittel Brom an, so nimmt man von demselben auf 3 Grm. fein gepulvertes Eisen oder Stahl 6 CC. und 60 CC. frisch ausgekochtes, auf 0° abgekühltes Wasser. Bei Anwendung von Brom kann man übrigens das Eisen auch in Stücken nehmen, wo dann die Auflösung nur länger dauert. Operirt man bei höherer Temperatur, etwa 40° C. bei Jod und 30° C. bei Brom, so bilden sich zuweilen gelblichbraune basische Salze. Im Uebrigen wird verfahren wie bei der Anwendung von Jod.

Bezüglich der vom Verfasser sehr eingehend beschriebenen Ausführung der Versuche verweisen wir auf die Abhandlung, eben so bezüglich der Methoden zur Prüfung der abgeschiedenen Kieselsäure auf ihre Reinheit.

Die in dem Laboratorium der Fahluner Bergschule ausgeführten Bestimmungen des Siliciums und der Schlacke ergaben für Stabeisen und Stahl 0,01 bis 0,1 pC. Silicium, für zwei Sorten von gutem Krupp'schen Gussstahl 0,3 pC. Von Schlacken fanden sich im Gussstahl nur Spuren, jedoch in einem Falle 0,2 pC.; guter Eisendraht, aus Stab-

eisen dargestellt, welches im Frischheerde als Holzkohlen-  
eisen erzeugt worden war, enthielt 0,33 pC.; Puddeleisen  
0,75 bis 3,00 pC.; und eine aus englischem Eisen fabricirte  
Schiene sogar 4 bis 5 pC. Schlacke.

Silicium im  
Eisen.

Um den Siliciumgehalt von Eisen zu bestimmen, welches frei von Frischschlacken ist und nur ausnahmsweise Hohofenschlacke enthält, löst man das Eisen in Salzsäure von 1,12 spec. Gew. in der Wärme auf. Hierbei verwandelt sich sämtliches Silicium in unlösliche Kieselsäure. Auch in verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure lässt sich zu diesem Behufe das Eisen lösen.

Die gleichzeitige Bestimmung des Graphitgehaltes des Roheisens kann bei Anwendung kleiner Modificationen ebenfalls ausgeführt werden, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

W. F. Gintl (1) schlägt vor, zur *Kohlenstoffbestimmung im Graphit* denselben mit Salpeter zu schmelzen und die hierbei entstandene Kohlensäure, welche an Kali gebunden im Rückstand sich befindet, in der gewöhnlichen Weise zu bestimmen; oder nach einer anderen Methode in einem Röhrchen mit einer gewogenen Menge geglühten Bleioxyds zu mischen, und nachdem das Ganze gewogen, zu erhitzen bis zum vollständigen Verschwinden des Graphits. Der Gewichtsverlust entspricht der Kohlensäure, woraus der Kohlenstoff berechnet werden kann.

Kohlenstoff  
im Graphit.

V. Tantin (2) bestimmt *Phosphor im Eisen*, indem Er denselben als Phosphorwasserstoff austreibt und diesen in einer Lösung von salpeters. Silberoxyd auffängt. Man verfährt folgendermaßen. Das fragliche Eisen wird durch verdünnte Salzsäure *langsam* aufgelöst; die sich hierbei entwickelnden Gase leitet man zunächst durch Kalilauge,

Phosphor im  
Eisen.

(1) Wien. Acad. Ber. LVII, 2. Abth., 585; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 422; Zeitschr. Chem. 1868, 504; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 284; J. pr. Chem. CIV, 189. — (2) Chem. News XVIII, 252.

**Phosphor im Eisen.** welche den Schwefelwasserstoff zurückhält, dann in eine Lösung von salpeters. Silberoxyd. Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff werden von dieser aufgenommen. Das hierbei gefällte Phosphorsilber wird mit Königswasser behandelt und in der Lösung die nun gebildete Phosphorsäure als Magnesiaammoniakverbindung gefällt. Aus der Kalilauge läßt sich durch Bleisalze der Schwefel fällen und bestimmen.

**Phosphorsäure.** A. Adriaansz (1) erklärt die von Chancel (2) vorgeschlagene *Methode der Phosphorsäurebestimmung* für genau und bequem in der Ausführung, Er zieht es übrigens vor, die Fällung in der Kälte auszuführen und 24 Stunden stehen zu lassen. Bei Anwesenheit von Eisenoxyd und Thonerde, welche in den Niederschlag von phosphors. Wismuthoxyd mit eingehen, löst man den Niederschlag in Salzsäure, fällt das Wismuth durch Schwefelwasserstoff, setzt zum Filtrat Citronensäure, um Eisenoxyd und Thonerde aufgelöst zu erhalten, und fällt dann die Phosphorsäure durch Ammoniak und Magnesia u. s. w.

Th. Schlösing (3) beschreibt eine Methode der *Bestimmung des Phosphors* im Phosphoreisen, welche auf die Zersetzung desselben durch trockenes Chlor beim Erhitzen sich gründet. Der entstandene Dreifach-Chlorphosphor verflüchtigt sich, wird in Wasser aufgefangen, die entstandene phosphorige Säure mit Salpetersäure oxydirt und die Phosphorsäure nach der bekannten Methode bestimmt. Der Verfasser bedient sich hierbei folgenden Apparates. Eine Glasröhre, etwa 30 Cm. von ihrem Ende, auf ungefähr 15 Cm. vor der Lampe verengert, dient zur Aufnahme des Phosphoreisens und wird beim Erhitzen auf ein Drahtgitter gelegt. Der verengte Theil ist nach unten und dann

(1) Arch. néerland. III, 186; J. pr. Chem. CV, 820. — (2) Jahresber. f. 1860, 622. — (3) Compt. rend. LXVI, 1043; Instit. 1868, 186; Zeitschr. Chem. 1868, 567; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 473.

wieder horizontal gebogen, worauf ein Rohr von der ursprünglichen Weite und etwa 10 Cm. Länge folgt. Dieser Theil dient als Vorlage; er enthält einige CC. Wasser und ist mit einer Röhre verbunden, die angefeuchtete Porcellanstücke enthält. Hier soll der letzte Rest von Dreifach-Chlorphosphor verdichtet und zersetzt werden. l'phosphore.

In dem ersten horizontalen Theil der Röhre wird hinter einem Asbeststopfen trockenes Chlorkalium gröblich zerkleinert, in einer Schicht von 12 bis 15 Cm. Länge eingefüllt (um die Verflüchtigung des Eisenchlorids zu vermeiden), hinter dasselbe kommt ein zweiter sehr schwacher Asbeststopfen, sodann das Phosphoreisen in Stücken in einem Porcellanschiffchen, alsdann ein dritter Asbeststopfen und endlich ein Stopfen mit Glasröhre zum Einleiten des Chlorgases. Nachdem alle Feuchtigkeit durch trockene Luft und alle Luft durch trockenes Chlorgas ausgetrieben ist, wird das Phosphoreisen erhitzt. Das Chlorkalium wird ebenfalls schwach erhitzt, um das Verstopfen der Röhre zu vermeiden. Gegen Ende der Operation wird die Röhre etwas stärker erwärmt, jedoch nie bis zur Rothgluth, weil sonst der Dreifach-Chlorphosphor mit der Kieselsäure des Glases sich zersetzt, unter Bildung von Phosphaten. Die Analysen, welche Verfasser anführt, zeigen genaue Resultate.

In einer zweiten Abhandlung (1) beschreibt derselbe Verfasser das Verfahren, welches Er benutzt, um Phosphate in Phosphoreisen zu verwandeln, wodurch die beschriebene Methode für deren Analyse verwendbar wird.

Die Phosphate werden mit einem Eisensilicat und Kohle und unter Umständen auch mit Eisen gemischt, und das Gemenge in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel mit dem Löthrohr des Verfassers (2) erhitzt, zuerst etwa 5 Minuten langsam das Feuer verstärkend und dann 25 Minuten bei stärkster Löthrohrhitze. Nach dem Schmelzen wird die



Phosphor-  
säure.

Masse in einem eisernen Mörser zerschlagen, der metallische Bodensatz von den Körnern getrennt, pulverisirt und in die oben beschriebene Röhre gebracht.

Zur Herstellung des Eisensilicats schmilzt man Eisenfeile mit Eisenoxyd und reinem Sand in einem gefütterten Tiegel, im Verhältniß von 28 : 80 : 48. Die geschmolzene Masse wird von dem überschüssigen Eisen getrennt und pulverisirt. Seine Zusammensetzung variirt zwischen  $\frac{4}{5}$  und  $\frac{5}{6}$  FeO auf 1 SiO<sub>2</sub>. Die Mischung des Eisensilicats mit dem Phosphate geschieht in solchem Verhältniß, daß die sich bildende Schlacke noch Eisenoxyd enthalten kann. Kohle setzt man ungefähr halb so viel zu, als zur vollständigen Reduction des Eisensilicats nothwendig wäre. Metallisches Eisen setzt man zu, wenn das Phosphat keinen Ueberschuß an Base enthält.

H. Rheineck (1) hat durch Versuche nachgewiesen, daß eine *alkalimetrische Phosphorsäurebestimmung* namentlich in Superphosphaten möglich ist, wenn man nur gewisse Bedingungen erfülle, welche Er genauer studirt hat.

C. F. Burnard (2) hat einige Bemerkungen zur *volumetrischen Phosphorsäurebestimmung* mit Uranlösung gemacht. Zugleich hat Er eine Methode zur Analyse namentlich der Superphosphate vorgeschlagen. Er neutralisirt die Lösung eines Superphosphates mit titrirter Natronlauge.

Superphos-  
phat.

Fresenius (3) hat die verschiedenen *Auslaugungsmethoden von Superphosphaten* behufs deren *Phosphorsäurebestimmung* einer vergleichenden Prüfung unterworfen und gefunden, daß in der That ein feines Abschlämmen der Probe vor der Auslaugung einen etwas zu hohen Phosphorsäuregehalt liefert. Er empfiehlt deshalb, das von

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 51. — (2) Chem. News XVII, 99; Bull. soc. chim. [2] IX, 810. — (3) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 804.

Ihm in seiner Anleitung zur quantitativen Analyse angegebene Verfahren beizubehalten. Gelegentlich dieser Abhandlung theilt Fresenius die Analyse eines Bakerguano-Superphosphats mit, und zwar enthielt die kalt bereitete Lösung desselben :

Phosphorsäure	19,840
Schwefelsäure	16,450
Kalk	15,700
Magnesia	0,497
Eisenoxyd	0,128
Natron u. etwas Kali	0,486

Superphosphat.

berechnet auf 100 Theile Superphosphat.

Rammelsberg (1) empfiehlt die schon von Rose in dessen Handbuch der analytischen Chemie mitgetheilte Methode der *volumetrischen Jodsäure- und Ueberjodsäurebestimmung*, mit Jodkalium und Schwefelsäure und Titriren des abgeschiedenen Jods mit unterschwefligs. Natron.  $\frac{1}{6}$  beziehungsweise  $\frac{1}{8}$  des ausgeschiedenen Jods ist zu berechnen.

Jodsäure.

B. Dietzell (2) hat die bisher gebräuchlichen Methoden zur Nachweisung von geringen Mengen Chlor neben Jod geprüft und deren Unzulänglichkeit gefunden. Er giebt ein neues Verfahren an, was darauf beruht, daß bei einer Fällung von gemischten Chlor- und Jodkalimetallen mit Bleizucker sich ein basisches Chlorblei-Jodblei bildet, welches sich aus der, durch Einbringen von möglichst wenig Essigsäure bereiteten Lösung des ursprünglichen Niederschlags beim Verdampfen derselben in deutlichen Krystallen abscheidet. Es gelang Ihm, 1 pC. Chlor mit Sicherheit nachzuweisen.

Chlor neben Jod.

Dietzell beschreibt gleichzeitig eine Verbindung von der Formel  $PbCl, PbJ$ , welche ebenfalls leicht und schön krystallisirt, und welche Er analysirte, indem Er abgewogene Mengen derselben mit Schwefelsäure behandelte, wo-

bei sich schwefels. Bleioxyd bildete. Aus der gefundenen Gewichts-differenz berechnete Er nach bekannten Methoden die Menge von Chlorblei und Jodblei.

Chlor neben  
Brom.

Baudrimont (1) hat ein Verfahren zur Nachweisung von *Chlor im Bromkalium* angegeben. Nachdem dasselbe durch Zufügen von Bromwasser und Schwefelkohlenstoff auf seinen Jodgehalt geprüft worden, eventuell dieser Jodgehalt durch Erwärmen mit Bromwasser und Verdampfen der Lösung entfernt ist, verfährt man folgendermaßen.

Man löst 1 Grm. des zu untersuchenden Bromkaliums in 100 CC. Wasser auf und läßt zu 10 CC. der Lösung, welche also 0,1 Grm. enthält, eine Silberlösung zufließen, welche in 1000 CC. 10 Grm. reines salpeters. Silberoxyd enthält, also 1 Mgrm. in 0,1 CC., bis die Fällung vollständig ist. Das Ende der Reaction erkennt man durch chroms. Kali. Ist das Bromkalium rein, so gebraucht man 14,2 CC. Silberlösung. Je nach der Menge des vorhandenen Chlors gebraucht man mehr. Reines Chlorkalium würde 22,7 CC. Silberlösung erfordern, da für 1 Grm. Bromkalium 1,428 Grm. salpeters. Silberoxyd, während für 1 Grm. Chlorkalium zur vollständigen Zersetzung 2,278 Grm. nöthig sind.

Dieses Verfahren läßt sich zur Prüfung der Reinheit vieler Substanzen anwenden. Man löst 1 Grm. der Substanzen in 100 CC. Wasser und titirt 10 CC. dieser Lösung mit obiger Silberlösung. So erfordern die nachstehenden Salze im reinen Zustand folgende Anzahl Cubikcentimeter der Silberlösung zur vollständigen Ausfällung ihres electronegativen Bestandtheils.

Reines Jodkalium 10,2, Cyankalium 25,7, wasserfreies kohlen. Kali 24,6, Chlornatrium 29,0, kohlen. Natron mit 10 Aeq. Wasser 11,9, phosphors. Natron mit 24 Aeq. Wasser 4,7, arsens. Natron mit 14 Aeq. Wasser 5,4.

(1) Dingl. pol. J. CXG, 120; J. Pharm. VII, 411; Chem. News XVIII, 58; Zeitschr. Chem. 1868, 568.

H. Struve (1) beschreibt ein Verfahren zur gleichzeitigen *Erkennung und Bestimmung von Jod* in Flüssigkeiten, namentlich im Harn. Sein Verfahren gründet sich auf die Entstehung der violetten Färbung bei Zusatz von Untersalpetersäure und Schwefelkohlenstoff. Durch Vergleichung der Farbenintensität einer Reaction mit einer Reihe von Normalfärbungen gelangt Struve zur Bestimmung des Jods. Er bereitet sich zu diesem Zwecke eine Lösung von 1 Grm. Jodkalium in 1000 CC. Wasser und bringt von dieser Lösung eine Anzahl Tropfen (deren Zahl für ein Cubikcentimeter bestimmt sein muß) mit 5 CC. Schwefelkohlenstoff und einigen Tropfen rauchender Salpetersäure zusammen. So erhält Er Normalfärbungen. Er verwahrt den so gefärbten Schwefelkohlenstoff in kleinen Glasröhren von gleicher Weite und Glasdicke, die mit einem Stopfen verschlossen werden, am besten unter Abschluß des Lichtes. Auf diese Weise sollen die Färbungen sich lange Zeit constant erhalten.

Jod.

Struve hat eine Reihe von Normalfärbungen dargestellt mit einem Tropfen der Jodkaliumlösung bis zu 30 Tropfen. Um diese Methode jedoch für die Jodbestimmung im Harn brauchbar zu machen, müssen einige Bedingungen erfüllt sein. Die Flüssigkeit darf keine großen Mengen von kohlen. Salzen enthalten, weil deren Anwesenheit eine für die Genauigkeit der Reaction schädliche Gasentwicklung bei Zusatz der rauchenden Salpetersäure zur Folge haben würde. Man entfernt dieselben durch Fällung mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum, oder besser noch durch Erhitzen der Lösung mit Salmiak und Eindampfen. Zweitens kann die Anwesenheit großer Mengen organischer Substanz verhindern, daß sich der gefärbte Schwefelkohlenstoff vollständig zu einer zusammenhängenden Masse vereinigt. Dieser Fall kann eintreten, wenn man zur Prüfung

(1) N. Petersb. Acad. Bull. XIII, 276; J. pr. Chem. CV, 424.

Jod.

eine grössere Menge Harn, etwa 10 CC., verwenden muß. Dann dampft man am besten mit Aetzkali ein, fügt zu dem dunkelbraunen Rückstand eine concentrirte Salmiaklösung, und erhitzt, bis die alkalische Reaction der Flüssigkeit verschwunden ist, und macht alsdann den Versuch. Struve verwendet zur Jodbestimmung im Harn je nach der Menge von Jod 1 bis 10 CC. und wenn nöthig noch mehr, verdünnt mit etwa 20 CC. Wasser, setzt 5 CC. Schwefelkohlenstoff und einige Tropfen rauchender Salpetersäure zu; die ganze Masse wird umgeschüttelt und jede Erwärmung möglichst vermieden. Zum Vergleich der dann eingetretenen Färbung mit den Normalfärbungen muß der Schwefelkohlenstoff in ein gleich weites und dickes Rohr gebracht werden, wie die Normallösungen. Struve hat zwei Versuchsreihen mitgetheilt über den Jodgehalt im Harn eines Menschen, der Jodkalium genossen hatte.

A. Bobierre (1) benutzt als Indicator bei der *Titri-  
rung des käuflichen Jods* mit arseniger Säure Benzol, welches sich bei dem kleinsten Ueberschuss von Jod intensiv roth färbt.

Brom neben  
Chlor.

J. H. Bill (2) empfiehlt als sehr empfindliches *Reagens auf Brommetalle* neben Chlormetallen Goldchlorid, welches mit ersterem eine strohgelbe bis dunkelorange-rothe Färbung hervorbringe. Die Reaction ist anwendbar bei Bromalkali. Jod beeinträchtigt die Reaction, muß deshalb vorher durch Palladiumchlorür ausgefällt werden. Nachdem durch Schwefelwasserstoff das überschüssige Palladium entfernt ist, kann man auf Brom prüfen. Rathsam ist es, eine Goldchloridlösung mit Chlorkalium zu versetzen und bei der gleichen Concentration ihre Färbung mit derjenigen der Bromreaction zu vergleichen. Man sieht hierbei von oben in das

(1) Chem. News XVIII, 265. — (2) Chem. News XVII, 208; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 468; Sill. Am. J. [2] XLV, 224; Bull. soc. chim. [2] X, 376.

Reagensrohr. 30 CC. einer Lösung von 0,01 Grm. Bromkalium in 1000 CC. Wasser gaben eine deutliche strohgelbe Färbung. 1 Grm. Chlorkalium in 2000 CC. gelöst, die Hälfte hiervon mit 0,01 Grm. Bromkalium versetzt und dann beide Hälften mit Goldchlorid geprüft, gaben deutliche Färbung. Bill bemerkt, daß eine vorgängige Verwandlung in Alkalibromid nothwendig sei, die Er dadurch bewerkstelligt, daß Er mit salpeters. Silberoxyd fällt und den Niederschlag mit kohlens. Alkali behandelt. Bromnatrium giebt die Reaction nicht so gut wie Bromkalium.

Brom neben  
Chlor.

Otto Huschke (1) hat ein Verfahren beschrieben, um in einer Flüssigkeit *Chlor, Brom und Jod* zu bestimmen (2). Das Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft des Chlorsilbers, durch eine Lösung von Bromkalium beim Erwärmen vollständig in Bromsilber sich verwandeln zu lassen, und eben so des Bromsilbers und Chlorsilbers durch Jodkalium unter gleichen Verhältnissen in Jodsilber überzugehen. (Vgl. Siewert S. 864.)

Chlor, Brom  
und Jod.

Es wird folgendermaßen verfahren :

1) Die Flüssigkeit wird in drei gleiche Theile getheilt, jeder Theil mit salpeters. Silber ausgefällt, die Niederschläge durch Decantiren ausgewaschen, einer derselben direct getrocknet und gewogen. (Niederschlag a.)

2) Der zweite Niederschlag wird mit  $\frac{1}{6}$  weniger, als der Niederschlag a wiegt, Bromkalium und Wasser eine Stunde lang warm digerirt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. (Niederschlag b.)

3) Der dritte Niederschlag wird mit  $\frac{1}{6}$  mehr als der Niederschlag a wiegt, Jodkalium und Wasser digerirt u. s. w. (Niederschlag c.)

4) Das Gewicht des Jods erhält man, wenn man den Unterschied in den Gewichten des Niederschlags b (Brom-

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 434. — (2) Siehe Field, Jahresber. f. 1857, 579.

Chlor, Brom  
und Jod.

jodsilber) und des dem in Nr. 3 durch Behandlung mit Jodkalium erhaltenen Niederschlage c (Jodsilber) entsprechenden Bromsilbers mit 2,706 multiplicirt.

5) Das Gewicht des Broms erhält man, wenn man — nachdem das dem in Nr. 4 gefundenen Jod entsprechende Jodsilber von dem Niederschlage und von dem Niederschlage b abgezogen worden ist, wodurch aus a der Rest a' und aus b der Rest b' hervorgeht — den Unterschied in den Gewichten des Restes a' (Chlorbromsilber) und des dem Reste b' (Bromsilber) entsprechenden Chlorsilbers mit 1,795 multiplicirt.

6) Das Gewicht des Chlors erhält man, wenn man das in dem Bromsilber b' enthaltene Silber nebst dem in Nr. 5 gefundenen Brom von dem Chlorbromsilber a' abzieht.

M. Siewert (1) hat dieses schon von Field (2) beschriebene Verfahren einer Prüfung unterworfen, und ist dabei zu vollständig anderen Resultaten gelangt, wie Huschke. Er verwirft die Methode als unbrauchbar, erstens, weil die Verwandlung des Bromsilbers in Jodsilber nicht vollständig sei, sodann zweitens, weil das Bromsilber durch Chlornatrium zum größten Theil in Chlorsilber verwandelt werden könne, woraus sich ergibt, daß eine Umwandlung von Chlorsilber in Bromsilber nicht vollständig sein kann, wie es in der That auch gefunden wurde. Bezüglich Siewert's, diese Behauptungen beweisenden Versuche, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

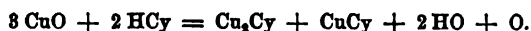
Cyanwasser-  
stoff.

Zur qualitativen *Erkennung des Cyans* bei Gegenwart von Chlor erhitzt F. S. Barff (3) die gefällten Silbersalze einige Zeit in einer Porcellanschale mit Natron- oder Kalilauge, verdünnt dann mit Wasser, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Salpetersäure, worauf bei Gegenwart von Cyan

(1) J. pr. Chem. CIV, 328; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 469. —  
(2) a. a. O. — (8) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 247; Zeitschr. Chem. 1867, 734; Bull. soc. chim. [2] IX, 312.

ein Niederschlag entsteht, im entgegengesetzten Falle die Lösung aber klar bleibt.

Schönbein (1) benutzt die von Pagenstecher Blausäure. gemachte Beobachtung, daß blausäurehaltige Guajaklösung Kupfersalzlösungen bläut, zur *Erkennung der Blausäure*. Wird Filtrirpapier mit frisch bereiteter Guajaklösung von 3 pC. Harzgehalt getränkt und nach dem Verdunsten des Weingeistes mit einer Kupfervitriollösung von  $\frac{1}{10}$  pC. Salzgehalt benetzt, so wird es von sehr geringen Mengen Blausäure noch gebläut. Die Wirkung beruht auf folgender Thatsache :



Der Sauerstoff wird von der Guajaklösung verdichtet und aufgenommen.

Ph. Holland (2) hat das Verfahren Miller's, um Salpetrige Säure. salpetrige Säure im Wasser zu erkennen, zu einer colorimetrischen Bestimmungsmethode benutzt. Es wird bei derselben die Färbung einer Jodlösung von bekanntem Gehalt als Maßstab benutzt, für die Menge des durch salpetrige Säure aus Jodkalium abgeschiedenen Jods.

Die Jodlösung enthält 4 Grm. Jod in 1000 CC. Wasser und Jodkalium gelöst. Die Lösung des salpetrigs. Natrons wird in folgender Weise bereitet. Käufliches salpetrigs. Kali wird mit salpeters. Silberoxyd gefällt, das erhaltene Silbersalz wird mit Wasser decantirt, umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet. 0,3276 Grm. des Salzes werden in heißem Wasser gelöst und diese Lösung mit Chlor-natrium versetzt und nach dem Erkalten auf 1000 CC. verdünnt. 10 CC. der Lösung entsprechen 1 Mgrm. salpetriger Säure ( $\text{NO}_2\text{H}$ ).

(1) N. Rep. Pharm. XVIII, 856 aus d. Verh. d. naturf. Gesellsch. in Basel; Zeitschr. Chem. 1868, 503; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 67; Bull. soc. chim. [2] X, 382. — (2) Chem. News XVII, 123.



Salpetrige  
Säure.

Die Jodlösung wird folgendermaßen tritirt. In zwei Gläsern wird der Punkt markirt, bis zu welchem dieselben von 200 CC. Wasser angefüllt werden. In das erste Glas A bringt man nun 10 CC. salpetrigs. Natronlösung und 6 CC. einer Lösung von Jodkalium in Wasser, säuert an und verdünnt bis zur Marke. Im zweiten Glas B bringt man durch die zu titirende Jodlösung eine gleich intensive Färbung hervor. Man bringt eben so viel Jodkalium und Schwefelsäure in dasselbe, wie in A und läßt Jodlösung zulaufen bis zum Eintritt der betreffenden Intensität. Selbstverständlich hat man vorher nahezu bis zur Marke mit Wasser gefüllt. Die Jodlösung soll so concentrirt sein, daß 10 CC. derselben 1 Mgrm. salpetriger Säure entsprechen. Beide sollen unter genannten Umständen auf 200 CC. mit Wasser verdünnt, gleich intensive Färbungen hervorbringen.

Hat man so eine Jodlösung erhalten, so läßt sich mit dieser stets die gewünschte Farbenintensität erreichen, die beim Zusammenkommen des zu untersuchenden, auf ein kleines Volumen eingedampften Wassers mit Jodkalium nicht ganz erreicht worden ist, oder umgekehrt kann durch die Jodlösung eine gleiche Intensität in der Vergleichungsflüssigkeit erreicht werden, wie sie das Wasser gegeben hat.

Salpetersäure.

Fr. Jobst (1) hat auf Grund genauer Prüfung die von C. Nöllner (2) empfohlene Methode der *Salpetersäurebestimmung* für unbrauchbar erklärt, wie dies schon Span (3) früher gethan.

Ph. Holland (4) beschreibt eine Modification der *Salpetersäurebestimmungsmethode* von Pelouze (5). Anstatt die Zersetzung der salpeters. Salze durch Eisenchlortr in einer Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre vorzunehmen, geschieht dieselbe im Vacuum. Er bedient sich hier-

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 449. — (2) Jahresber. f. 1867, 840. — (3) Daselbst S. 841. — (4) Chem. News XVII, 219; Zeitschr. Chem. 1868, 533. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 958.

zu einer Kochflasche, die am Halse eine seitliche Oeffnung hat. Diese Oeffnung kann durch ein Caoutchoucventil verschlossen werden. Das zu prüfende salpeters. Salz in Lösung bringt man in diese Kochflasche und erhitzt dieselbe alsdann zum Kochen, um alle Luft aus derselben auszutreiben. Das Volumen der Lösung soll sich hierbei auf 4 bis 5 CC. reduciren. Hierauf schließt man das Ventil und der Wasserdampf muß nun seinen Weg durch die Röhre nehmen, welche man an die Oeffnung der Kochflasche angebracht hat, die mit einem Caoutchoucschlaucheinsatz und Quetschhahn versehen ist, und in eine Lösung von Eisenvitriol von bekanntem Gehalt eintaucht. Letztere befindet sich in einem kleinen Glasgefäße, am besten in einem Reagensrohre. Unterbricht man nun einen Augenblick das Kochen, so wird die Eisenvitriollösung in den Kolben eingesaugt. Wenn man alsdann in das Reagensrohr noch etwas destillirtes Wasser nachgießt, so kann man schließlich alles Eisenoxydulsalz in die Kochflasche bringen. Ist das geschehen, so verschließt man auch noch die zweite Oeffnung, und erwärmt wieder. Sobald sich Druck nach Außen zeigt, öffnet man das Caoutchoucventil, und läßt alles Stickoxyd ausströmen, und somit die Operation sich beendigen. Das gebildete Eisenoxyd wird alsdann mit Zinnchlorür titirt. Die Resultate, welche man mit dieser Methode erhält, sind genau.

Salpetersäure.

E. T. Chapman (1) reducirt *Salpetersäure* behufs deren Bestimmung durch Aluminium, und destillirt das gebildete Ammoniak. Im Destillat wird dasselbe mit Hilfe des Nessler'schen Reagens bestimmt. Chapman wendet dieses Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser an. Durch einen vorläufigen Versuch verschafft man sich eine ungefähre Kenntniß der Menge vorhandener Salpetersäure. Von gewöhnlichem Wasser sind

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 172; J. pr. Chem. CIV, 258.

100 CC. ausreichend. Ist die Menge der Salpetersäure zu groß, so bestimmt Chapman das gebildete Ammoniak durch Titiren.

Ammoniak.

J. Nefslor (1) macht darauf aufmerksam, daß die Farbenreaction, welche bei der von Chapman (2) angewendeten Bestimmung des Ammoniaks und der Salpetersäure durch alkalische Jodkalium-Jodquecksilberlösung entsteht, durch Temperatur und freies Alkali wesentlich beeinflusst werden könnte. Nefslor schlägt deshalb vor, das Ammoniak durch obiges Reagens zu fällen, und daraus durch Kali und Schwefelkalium abzuscheiden, dasselbe in Salzsäure aufzufangen und als Platinsalmiak zu wiegen.

Die zur Erkennung geringer Mengen von Ammoniak in Wasser gebräuchlichen Reagentien von Bohlig (3) und Nefslor (4) hat Rehsteiner (5) auf ihre Empfindlichkeit geprüft. Er fand, daß Wasser, welches  $\frac{1}{100,000}$   $\text{NH}_3$  enthält, bei Zusatz von Quecksilberchlorid- und etwas kohlenst. Kalilösung sofort einen weißen Niederschlag liefert, und daß bei einem Gehalt von  $\frac{1}{500,000}$   $\text{NH}_3$  nach zwei bis drei Minuten und bei  $\frac{1}{1,000,000}$  Gehalt nach fünf Minuten noch eine sehr deutliche Trübung zu bemerken ist. Mit Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung (nach Nefslor) läßt sich als äußerste Grenze nur  $\frac{1}{500,000}$   $\text{NH}_3$  nach einer Viertelstunde durch die entstehende schwach gelbe Trübung erkennen. Enthält das Wasser  $\frac{1}{1,000,000}$   $\text{NH}_3$ , so entsteht bei Anwendung des Nefslor'schen Reagens nach fünf bis zehn Minuten ein rothgelber Niederschlag.

Th. Holland (6) schlägt vor, bei der Ammoniakbestimmung mit Hülfe des Nefslor'schen Reagens, zur Vergleichung der Farbe eine Lösung von Jod in Jod-

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 415. — (2) Jahresber. f. 1867, 841. — (3) Jahresber. f. 1863, 167. — (4) Jahresber. f. 1856, 410. — (5) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 353. — (6) Chem. News XVII, 131.

kalium zu benutzen, welche genau dieselbe Farbe zeige, Ammoniak.  
wie die Ammoniakreaction, sobald man durch die Flüssigkeit der Länge nach hindurchsieht. Diese Jodlösung wird in Bezug auf ihr Färbevermögen verglichen mit einer Ammoniakflüssigkeit von bekanntem Gehalt.

Nach Mittheilungen von Brücke (1) giebt frisches Blut bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak in sehr geringer Menge ab. Er weist dasselbe nach, indem Er über dem, in einer flachen Schale befindlichen Blute ein kleines Porcellanstückchen, mit Schwefelsäure befeuchtet, anbringt. Nach einigen Stunden oder nach kürzerer Zeit wird zu dieser Schwefelsäure Nefslersches Reagens gebracht. Es entsteht alsbald die gelbe Trübung.

Brücke hat auf diese Weise nachgewiesen, daß eine große Anzahl von Substanzen Ammoniak abgiebt, z. B. Speichel, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, so auch Harn, sogar wenn er sauer reagirt.

Daß ammoniakalischer Harn allmählig eine saure Reaction annimmt, ist bekannt, ebenso verhalten sich nun die Lösungen der Ammoniaksalze von Hippursäure, Essigsäure, Oxalsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, Salzsäure, Benzoëssäure, Phosphorsäure und Kohlensäure. Für viele dieser Salze ist es schon von Gladstone (2) nachgewiesen worden, daß sie Ammoniak verlieren.

Interessant ist, daß selbst Harnstoff Ammoniak entwickelt, wenn man eine Lösung desselben mit kohlens. Kalk, kohlens. Magnesia, phosphors. Natron, phosphors. Kalk oder Magnesia, salpeters. Baryt oder freier Magnesia versetzt. In der Flüssigkeit selbst ist kein Ammoniak nachzuweisen.

Durch Kalilauge wird Harnstoff nur in soweit zersetzt, daß sich an der Oberfläche der Flüssigkeit Ammoniak entwickelt, während die Lösung selbst keines enthält.

(1) Wien. Acad. Ber. LVII, zweite Abth., 20; Chem. Centr. 1868, 376. — (2) Jahresber. f. 1859, 118.

Ammoniak.

Aus diesem Verhalten ergibt sich die Unbrauchbarkeit des Kali's und auch der Magnesia bei Nachweisung des Ammoniaks als solches. Brücke empfiehlt hierfür eine Lösung, welche Er erhält durch Zusatz von so viel ammoniakfreiem Kali zu einer Bleizuckerlösung, daß sie rothes Lackmuspapier bläut, andererseits aber auch mit blauem Lackmuspapier einen schwach röthlichen Rand giebt.

Nefler bespricht den auf dieses Verhalten begründeten Unterschied der Ammoniaksalze von denjenigen Stickstoffverbindungen, welche leicht Ammoniak entwickeln.

Alkalinität.

L. Filhol (1) benutzt eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Nitroprussidkalium als *Reagens auf Alkalinität*. Man erhält dabei die bekannte blaue Färbung.

Reagens auf Metalle.

Werner Schmid (2) giebt an, daß die Empfindlichkeit der *Reaction auf Metalle mit Phosphor* sehr groß sei. Tränkt man ein Stück Filtrirpapier mit einer Auflösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, und bringt dasselbe in eine Auflösung von Metallsalzen, so entstehen Fällungen selbst bei den geringsten Spuren eines Metalls. So werden Kupferlösungen, selbst ammoniakalische, braunroth, Silberlösung schwarz, Quecksilberoxydlösung braungelb, Gold violett gefällt. Die Empfindlichkeit der Silberreaction ist größer als die mit Salzsäure. So werden in einem Liter Wasser noch 34 Decimilligrm. salpeters. Silberoxyd durch eine schwache Reaction angezeigt, während schon die doppelte Menge eine deutliche, besonders stellenweise sichtbare Reaction (sic) giebt.

Kali.

P. Bolley (3) hat gezeigt, daß die Genauigkeit des von Plunkett (4) vorgeschlagenen Verfahrens der *Kali-*

(1) Compt. rend. LXVI, 1155; Zeitschr. Chem. 1868, 568; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 498; J. pharm. [4] VIII, 359; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 62. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 161; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 61; Bull. soc. chim. [2] X, 14. — (3) J. pr. Chem. CIII, 496; Chem. Centr. 1868, 879. — (4) Monit. scientif. 1866, 286.

*bestimmung* vergrößert wird, wenn ein Ueberschufs von weins. Natron angewendet wird, da Weinstein in einer Lösung dieses Salzes schwieriger löslich ist, als in Wasser und Natronsalpeterlösung.

Kall.

J. Chalmers und R. R. Tatlock (1) haben in einer ausführlichen Abhandlung zu beweisen versucht, daß die seither üblichen Methoden der *Kalibestimmung* für technische Zwecke durchaus unbrauchbare Resultate liefern. Die Fehler sind begründet durch die Methode selbst, ferner durch die Ausführung derselben und schließlich durch die Berechnung der Resultate.

Namentlich halten Sie die Fällung mit Platinchlorid bei Gegenwart von Natron für bedenklich, weil hierbei viel zu hohe Resultate erhalten werden können, vor allem wegen der Unreinheit des anzuwendenden Platinchlorids. Verf. besprechen dann die verschiedenen Arten der Reindarstellung von Platin, behufs Bereitung von Platinchlorid, und kommen zu dem Schlufs, daß die Reduction von Platinsalzen durch nascirenden Wasserstoff mit Zink deshalb große Schwierigkeiten biete, weil hierbei nothwendig ein reines arsenfreies Zink anzuwenden sei, weil man sonst viel zu hohe Resultate erhalte, statt 100 101,6 bis 102,05. Die Reduction der Platinverbindung mittelst Alkohol und Natronlauge gebe schon bessere Resultate.

Die Methode von Böttger dagegen sei nur brauchbar, wenn man das durch Zucker reducirte Platin mit Salpeter schmelze.

Eben so eingehend (beweisend?) besprechen Verf. die Ausführung der Versuche und die Berechnung.

Zu dieser Abhandlung haben F. T. Teschemacher und S. Denham Smith (2) Bemerkungen gemacht und die Behauptungen der Verf. einer scharfen Kritik unterzogen.

(1) Chem. News XVII, 199; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 88. —

(2) Chem. News XVII, 244; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 89.

**Kali.** Gleichzeitig beschreiben Sie ihr Verfahren der Kali-bestimmung, mit welchem Sie sehr genaue Resultate erhielten. Die wesentlichen Punkte desselben sind folgende: 1) Verdünnung der Lösung, wie sie die Verf. angeben. 2) Anwendung von Platinchlorid in grossem Ueberschuss; ungefähr das Doppelte an Platin von dem zu untersuchenden Salze, muss in Form von Platinchlorid zugefügt werden. 3) Erhitzen zum Sieden und Verdampfen auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz. 4) Auslaugen mit 85procentigem Methylalkohol und Waschen durch Decantiren.

Terreil (1) hat einige schon bekannte Thatsachen, betreffend das Verhalten einiger Ammoniaksalze zu in Wasser unlöslichen Carbonaten, als neu beschrieben.

Fr. Mohr (2) hat die in Seinem Lehrbuche der Titrimethode, zweite Auflage, S. 364, angegebene *indirecte Bestimmung von Kali und Natron* nochmals geprüft und gefunden, dass dieselbe genaue Resultate giebt. Das Verfahren der indirecten Bestimmung, welches auf der vollständigen Ueberführung der Chloride in Nitrate beruht (3), sei dagegen nicht mit Vortheil anwendbar.

**Alkalische  
Erden.**

Fresenius (4) hat zwei Analysen veröffentlicht, um zu zeigen, dass Seine schon früher vorgeschlagene Methode (5) der *quantitativen Trennung von Kalk und Magnesia* durch doppelte Fällung des Kalks mit oxals. Ammoniak nöthig ist, wenn es sich um sehr genaue Resultate handelt.

**Mangan.**

Zur Bestimmung des *Mangangehaltes in Eisen und Eisenerzen* verfährt Eggertz (6) folgendermassen. Es wer-

(1) Compt. rend. LXVI, 668; Vierteljahrschr. pr. Pharm. XVIII, 188; Zeitschr. Chem. 1868, 337; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 95. —

(2) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 173; Chem. Centr. 1868, 671. —

(3) Vgl. Wurtz, Jahresber. f. 1858, 604. — (4) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 310. — (5) Jahresber. f. 1863, 673. — (6) Berg- u. Hüttenmänn. Zeitung durch Zeitschr. Chem. 1868, 506 und Zeitschr. analyt. Chem. VII, 495.

den 3 Grm. Eisen oder Stahl, die durch ein Sieb von höchstens 0,2 Linien Lochweite gesiebt waren, mit 45 CC. Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht in einem etwa 200 CC. fassenden Glasgefäße eine halbe Stunde lang zum Kochen erhitzt, wodurch alles Eisen gelöst, sowie aller an Eisen gebundener Kohlenstoff in Form flüchtiger Kohlenwasserstoffe ausgetrieben und somit die Bildung der Humussäure verhindert wird. Nachdem aller Geruch nach Kohlenwasserstoffen verschwunden ist, läßt man auf 30 bis 40° C. abkühlen und setzt 6 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zu. Behufs Abscheidung der Kieselsäure wird zur Trockne verdampft. Die trockene Masse übergießt man mit 15 CC. Chlorwasser und eben so viel Wasser und erhitzt so lange zum Kochen bis kein rothes Pulver mehr sichtbar ist. Nach Zusatz von 50 CC. Wasser filtrirt man vom Rückstande ab. Im Falle die so abgeschiedene Kieselsäure noch roth gefärbt erscheint, behandelt man sie mit starker Salzsäure. Die saure Lösung neutralisirt man nahezu mit kohlen. Natron und fällt mit 60 CC. essigs. Natron in gesättigter Lösung, durch halbstündiges Kochen Eisen und Thonerde. Etwas Mangan kommt dabei allerdings in den Niederschlag, und es ist deshalb ein nochmaliges Füllen mit essigs. Natron nach vorhergegangener Lösung vorzunehmen.

Die Manganlösung wird bis zu 500 CC. eingedampft und alsdann so lange mit Brom versetzt, bis sie sich gelb gefärbt zeigt. Alles Mangan ist dann als Superoxydhydrat ausgefällt. Durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbad verjagt man das gelöste Brom. Alsdann filtrirt man und wäscht mit sehr schwacher Salzsäure (1 pC.) zur rascheren Entfernung des Alkali's. Der bei 100° C. getrocknete Niederschlag besteht aus  $\text{HO}$ , 3  $\text{MnO}_2$ , enthält also 59,21 pC. Mangan. Beim Erhitzen desselben erhält man  $\text{MnO} + \text{MnO}_2$  mit 72,05 pC. Mangan.

Zur Analyse der Eisenerze wird 1 Grm. zerkleinert und mit kohlen. Alkali geschmolzen, im Uebrigen wie oben verfahren.



Zink.

Nach A. Renard (1) bestimmt man *Zink volumetrisch* mittelst Fällung mit Ferrocyankalium und Zurücktittiren des überschüssigen Ferrocyankaliums mit übermangans. Kali. Um ein Zinkers zu analysiren löst man 1 bis 2 Grm. in Königswasser, fällt mit Ammoniak und setzt zum Filtrat 25 CC. einer Lösung von Blutlaugensalz, welche 150 Grm. Salz im Liter enthält, filtrirt nach dem Verdünnen auf 250 CC., säuert 100 CC. des Filtrats mit Salzsäure an und titirt mit übermangans. Kali.

Nur die Anwesenheit von Kupfer macht die Anwendbarkeit dieses Verfahrens unmöglich.

Reindel (2) macht zu dieser Abhandlung die Bemerkung, daß die hier entstehende Zinkverbindung, um deren Fällung es sich gerade handelt, die Zusammensetzung  $Zn_2K$ , 2 Cfy habe und nicht  $Zn_2Cfy$ , und daß bei dieser Annahme die Bestimmung des Zinks genau ausfalle.

M. Galetti (3) theilt eine Modification Seines Verfahrens der *volumetrischen Bestimmung des Kupfers und Zinks* mit Ferrocyankalium (4) mit, um dieselbe für die Analyse von Erzen brauchbarer zu machen.

Kobalt und Nickel.

C. D. Braun (5) giebt an, daß eine bis zum Verschwinden der rosenrothen Farbe verdünnte Kobaltdlösung, nach dem Auflösen eines kleinen Kryställchens von pyrophosphors. Natron, welches man hinein geworfen hat, auf Zusatz von unterchlorig. Natron, eine braune Färbung annimmt, und im Falle die Lösung etwas concentrirter, eine schwarze Färbung, während die Flüssigkeit klar bleibt und in letzterem Falle erst beim Erhitzen eine Fällung giebt. Nickel zeigt unter gleichen Umständen keine Färbung.

(1) Compt. rend. LXVII, 450; Zeitschr. Chem. 1868, 702; Dingl. pol. J. CXG, 229. — (2) Dingl. pol. J. CXG, 395. — (3) Bull. soc. chim. [2] IX, 869. — (4) Jahresber. f. 1864, 710. — (5) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 348.

Cl. Winkler (1) hat Sein Verfahren der *volumetrischen Kobaltbestimmung* (2) nochmals mit einem Nachtrag ergänzt, und den störenden Einfluss der Arsensäure und Phosphorsäure durch Zusatz von Eisenchloridlösung beseitigen gelehrt. Außerdem hat ein Zusatz von chlortürrfreiem Eisenchlorid den Vortheil, daß sich die Flüssigkeit leichter abklärt, wodurch ein genaueres Beobachten der Farbenreaction ermöglicht wird. Daher empfiehlt Winkler den Zusatz von einigen Cubikcentimetern reinen Eisenchlorids zu jeder Kobalttitrirung.

Kobalt und  
Nickel.

Versetzt man eine arsensäurehaltige Kobaltoxydul-lösung (welche vorher durch Abdampfen mit überschüssiger Salzsäure von ihrem Salpetersäuregehalt befreit ist) erst mit Eisenchlorid und dann mit Quecksilberoxyd, so bindet das niederfallende Eisenoxydhydrat alle Arsensäure und macht diese dadurch unwirksam.

Die Flüssigkeit giebt dann, falls genug Quecksilberoxyd vorhanden ist, mit übermangans. Kali die bekannten Reactionen, und zwar hat man nicht nöthig, den entstandenen Niederschlag von arsens. Eisenoxyd vorher abzufiltriren. Um der vollkommenen Befreiung der zu untersuchenden Kobaltlösung von Arsen sicher zu sein, fügt man auf ein Theil vorhandener Arsensäure circa ein Theil Eisenoxyd in Form von Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt zu. Selbstverständlich läßt sich das beschriebene Verfahren nicht mit Erfolg anwenden, um den geringen Kobaltgehalt einer Nickelspeise zu ermitteln, da man in diesem Falle durch Fällung des sämmtlichen mit dem Nickel verbundenen Arsens durch Eisenoxyd einen unverhältnißmäßsig großen Niederschlag erhielte. Um dies zu umgehen muß man das Arsen vorher entfernen. Die Beleganalysen ergaben befriedigende Resultate. Versuche, welche

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 48; Zeitschr. Chem. 1869, 529. —

(2) Jahresber. f. 1864, 716; Jahresber. f. 1865, 723.

Kobalt und  
Nickel.

zum Zweck angestellt wurden, den Einfluss des Nickels bei der Kobalttitrirung zu ermitteln, ergaben, dass mit dem Steigen desselben die Genauigkeit abnimmt, dass für technische Zwecke jedoch selbst bei einem Verhältnisse von Kobalt zu Nickel von 1:2 das Resultat befriedigend ist. Bei größerem Nickelgehalt werden die Resultate zu hoch, und man muß sich dann durch eine Correction helfen, oder besser, wie Gauhe (1) vorgeschlagen hat, die Titerbestimmung mit einer entsprechend mit Nickelchlorür versetzten Kobaltlösung vornehmen. Um wenig Kobalt neben viel Nickel genau zu bestimmen, fällt man ersteres zunächst durch salpetrigs. Kali, und verdampft den Niederschlag mit Salzsäure zur Trockniss. Die Lösung dieses Rückstandes kann dann in der besprochenen Weise weiter untersucht werden.

C. D. Braun (2) empfiehlt als äußerst empfindliches *Reagens auf Nickel* das Kaliumsulfocarbonat, welches Er durch Kochen einer Lösung von Einfach-Schwefelkalium (bereitet aus einer fünfprocentigen Kalilauge) mit Schwefelkohlenstoff zum Zweck der Nachweisung von Nickel darstellt. Mit dieser Lösung geben Nickellösungen tief rothbraune bis hellrosenrothe Färbungen. Bei Anwendung von 1,6 Mgrm. Nickel und 2 CC. des Reagens entsteht tief rothbraune Färbung, und bei 0,01 Mgrm. Nickel in 1 CC. Wasser eine blasse, doch noch deutliche Rosafärbung. Es ist übrigens nöthig, das Nickel vor der Prüfung mit diesem Reagens zu isoliren, namentlich auch von Kobalt mit salpetrigs. Kali zu trennen.

Nach F. v. Kobell (3) lässt sich *Nickel neben Kobalt* auf folgende Weise nachweisen. Man versetzt eine Lösung beider mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, filtrirt und bringt zum Filtrat Kalilauge. Es entsteht bei Gegenwart von Nickel ein grüner Niederschlag. Um Kobalt und

(1) Zeitschr. analyt. Chem. IV, 68. — (2) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 845. — (3) J. pr. Chem. CIV, 310; Bull. soc. chim. [2] X, 376.

Nickel in Erzen nachzuweisen, digerirt man solche mit Salpetersäure, dampft bis zum Dickfließen ein, setzt Wasser zu und unter Umrühren Ammoniak, wie oben, filtrirt u. s. w. Um den Kobaltgehalt in dem Filtrate nachzuweisen, säuert man mit Salpetersäure an, verdünnt stark, setzt etwas Wasserglas hinzu und dann Kalilauge; bei Kobaltgehalt entsteht blaue Fällung oder blaue Gallerte.

Kobalt und  
Nickel.

(Weiteres hierzu siehe bei Mineralogie.)

C. H u s s o n (1) empfiehlt zur Unterscheidung des *Chroms* von *Nickel* folgendes Verfahren. Man versetzt mit schwach ammoniakalischem Ammoniumsulfhydrat und etwas Salzsäure und dampft zur Trockne ab. Bei Gegenwart von Nickel färbt sich der Rückstand erst blau, dann grün und endlich gelb; ist dagegen Chrom anwesend, so färben sich die Wände der Schale erst blau, dann violett, dann grün und schließlich bleibt ein schön carminrother Rückstand. Die Färbung verschwindet durch Wasser sogleich, bleibt aber beständig auf Zusatz von Alkohol oder Aether. Beim starken Erhitzen entweichen weiße Dämpfe und es hinterbleibt ein grüner Rückstand. Mit Kalkhydrat erhitzt, entwickelt er Ammoniak.

K. Z u l k o w s k y (2) benutzt das Verhalten der Chromsäure, schon in wässriger Lösung durch Jodwasserstoff unter Abscheidung von Jod reducirt zu werden, zur Bestimmung derselben. Statt das Chromat mit Salzsäure zu destilliren, bringt Verf. das Jodkalium mit Salzsäure und dem Chromat zusammen und titirt direct das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  Normallösung von unterschwefl. Natron. Als Indicator benutzt Er Stärkekleister. Es tritt zuletzt die Farbe des Chromchlorids hervor, und kann daher nicht bis zur Entfärbung titirt werden. Die Reduction der

Chrom.

(1) J. Pharm. [4] VII, 414; Zeitschr. Chem. 1868, 569. — (2) J. pr. Chem. CIII, 351; Chem. Centr. 1868, 810; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 74; Zeitschr. Chem. 1868, 600.

**Chrom.** Chromsäure ist übrigens nur dann vollständig, wenn dieselbe in concentrirter Lösung vorhanden ist. Ist die Lösung verdünnt, so wird nach dem Verschwinden der Jodstärke-reaction die Flüssigkeit nach einiger Zeit wieder blau, weil die Reaction dann viel langsamer verläuft. Am besten ist es, die mit Jodkalium und Salzsäure vermischte Chromatlösung  $\frac{1}{4}$  bis 1 Stunde stehen zu lassen, weil nach dieser Zeit die Reduction der Chromsäure vollendet ist. Vor dem Zusatz von unterschweflgs. Natron verdünnt man erst, dann ist der Uebergang von Blau in das Meergrün des Chromchlorids leicht zu erkennen. Es soll immer das Ende der Reaction zwischen Jodwasserstoffsäure und Chromsäure abgewartet werden, sonst würde die noch nicht reducirte Chromsäure das unterschweflgs. Natron zu schwefelsaurem oxydiren. Bromwasserstoff verhält sich ähnlich, wirkt übrigens viel schwächer reducirend.

**Kupfer.** H. Schwarz (1) hat die bekannten *volumetrischen Methoden der Kupferbestimmung* einer vergleichenden Prüfung unterworfen und zugleich eine neue hinzugefügt. Gleichzeitig hat Schwarz über die verschiedenen Verfahren zur Auflösung der kupferhaltigen Mineralien, zum Zweck der Bestimmung ihres Kupfergehaltes, Mittheilung gemacht, bezüglich deren auf die Abhandlung verwiesen sei. Die neue Kupfertitrirung gründet sich darauf, daß xanthogens. Kali mit Kupfersalzen einen in Wasser, sowie in Essigsäure und in sehr verdünnter Salzsäure unlöslichen Niederschlag giebt, der sich leicht zu Boden setzt.

Zunächst hat Schwarz die Zusammensetzung dieses Niederschlages festgestellt und gefunden, daß dieselbe nicht die von Zeise (2) angegebene ist, sondern daß dieses Salz ein Kupferoxydsalz von der Formel  $C_2H_5.O.GS.S.Cu$  ist.

(1) Dingl. pol. J. CXG, 220. 295. — (2) Berzelius' Jahresber. XVI, 306 Pogg. Ann. XXXV, 487; Ann. Chem. Pharm. XVI, 178.

Eine Lösung von xanthogens. Kali wird mit einer Kupferlösung, welche in 100 CC. 1 Grm. metallisches Kupfer enthält, und die durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure, Uebersättigen mit Ammoniak und nachher mit Essigsäure bereitet ist, titirt und soll so concentrirt sein, daß zur Fällung des Kupfers in 10 CC. der Lösung etwa 20 CC. nothwendig sind. Dieser Titer ändert sich nur sehr langsam. Will man mit dieser Lösung nun Kupfer in einem Kupferschiefer z. B. bestimmen, so löst man sich je nach dem Gehalt desselben an Kupfer größere oder geringere Mengen, von 10 Grm. bis 1 Grm., in Königswasser auf, setzt Ammoniak und kohlen. Ammoniak zu, verdünnt bis zu 250 CC., filtrirt einen Theil der Lösung ab und titirt von diesem alsdann 200 CC., nachdem man mit Essigsäure angesäuert hat. Die Beendigung der Reaction wird in der gleichen Weise erkannt wie bei der Gay-Lussac'schen Silbertitrirung. Durch Schütteln läßt sich der Niederschlag von xanthogens. Kupferoxyd leicht zusammenballen und die Flüssigkeit klären. Gegen Ende der Reaction erzeugt ein Tropfen der Xanthatlösung nur eine schwache Trübung, die aber leicht bemerkt wird. Etwaigen Ueberschuß kann man mit einer Kupferlösung zurücktitriren, welche zehnmal so verdünnt ist als die obige. Bezüglich der speciellen Ausführung der Titirungen verweisen wir auf die Abhandlung. — Den Einfluß von Ammoniaksalzen, sowie der Wärme und der Verdünnung auf die Fällung des xanthogens. Kupferoxyds hat Schwarz als unwesentlich befunden.

Alwin Rümppler (1) gründet auf das Verhalten der Kupfersalze zu Jodkalium eine *volumetrische Bestimmung des Kupfers*. Zu einer Kupferlösung, welche übrigens frei von Chlormetallen sein muß, bringt man so viel Jodkalium, daß sich sämtliches ausgeschiedene Jod lösen kann, setzt

(1) J. pr. Chem. CV, 198.

**Kupfer.** unterschweifigs. Natron bis zur Entfärbung zu, und alsdann Kupfervitriollösung und Stärkekleister bis zur Blaufärbung. Die letztere Lösung von Kupfervitriol muß gegen das unterschweifigs. Natron gestellt sein. Verfasser führt keine Beleganalysen an.

Christomanos (1) hat die alte Methode der *Bestimmung des Silbers in silberhaltigem Blei* mittelst Abtreibens vereinfacht. Die Verbrennung geschieht bei Anwendung von circa 20 Grm. der Bleiprobe in einer Kapelle aus Knochenasche, und derart, daß man, nach dem Erhitzen der Kapelle mittelst eines Leuchtgasgebläses, bis zum Schmelzen der Probe Sauerstoff in leicht zu regulirendem Strome auf das geschmolzene Metall leitet. Während man den anfangs schwachen Sauerstoffstrom verstärkt, verkleinert man die Gasflamme so viel als thunlich. Das Blei verschwindet nun sehr rasch und sobald das zurückbleibende glühendrothe Tröpfchen die Größe eines kleinen Schrotkornes erreicht hat, unterbricht man den Sauerstoffstrom und erhitzt mit dem Gebläse derart, daß das Silber nur von der Luft getroffen wird. Bald zeigt sich dann der Silberblick. Die Methode liefert genaue Resultate. Christomanos bemerkt zugleich, daß Er glaube, diese Methode des Abtreibens lasse sich im Großen anwenden.

**Silber.** Stas (2) verwendet zur *Silbertitrirung* nach der Gay-Lussac'schen Methode eine Bromverbindung statt des Chlornatriums, weil die Löslichkeit des Chlorsilber in der Flüssigkeit, in welcher dasselbe gefällt wird, eine Fehlerquelle sei.

**Quecksilber.** Ludwig Riederer (3) hat Versuche angestellt über die Ausbreitung des *Quecksilbers im thierischen Organismus*

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 318. — (2) Compt. rend. LXVII, 1107. — (3) N. Rep. Pharm. XVII, 257; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 517.

bei Vergiftungen mit Calomel oder Sublimat, und über die Nachweisung und Bestimmung desselben. Nachdem die quecksilberhaltige organische Substanz durch chlors. Kali und Salzsäure möglichst zerstört ist, wird die Masse in einen Dialysator gebracht und so das Quecksilber von den noch vorhandenen organischen Substanzen getrennt. Durch besondere Versuche ermittelte Riederer, daß in der Albuminverbindung des Quecksilberchlorids das letztere durch Salzsäure allein schon zum größten Theil dialysirbar gemacht wird. Quecksilber.

Bezüglich der Mittheilungen des Verfassers über die Ausbreitung des Sublimats im Organismus muß auf die Abhandlung verwiesen werden.

Nach C. D. Braun (1) läßt sich Gold selbst in geringen Mengen nachweisen, wenn man in eine mit überschüssigem Schwefelammonium versetzte goldhaltige Lösung ein blankes Stückchen Zink bringt, welches nach mehreren Stunden vergoldet erscheint. Es ist rathsam, den Luftzutritt zu verhindern und nur hellgelbes Schwefelammonium zu verwenden. Größere Mengen von Zinn, Antimon und Arsen beeinträchtigen die Reaction. Bezüglich der Empfindlichkeit theilt Braun mit, daß ein Tropfen einer Goldlösung (1 : 24) in 20 CC. Schwefelammonium nach 48 Stunden noch eine deutliche Reaction zeigt. Gold.

C. Himmelmann (2) wendet zum Zweck der Unterscheidung des Arsens vom Antimon concentrirte ammoniakalisch gemachte Salmiaklösung an, welche mit einem aus gleichen Gewichtstheilen granulirten Zinks und Eisenpulvers bestehenden Gemenge gelinde erwärmt wird, und welcher Er die zu prüfende Flüssigkeit hinzufügt. Letztere muß neutral oder alkalisch sein, sie darf wenigstens nicht so viel freie Säure enthalten, daß das Ammoniak Arsen und Antimon.

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 339. — (2) Chem. - techn. Repertorium durch Zeitschr. analyt. Chem. VII, 477.



Arsen und  
Antimon.

übersättigt werden könnte. Das sich entwickelnde, bei Anwesenheit von Arsen Arsenwasserstoff enthaltende Gas, wird zuerst durch eine Lösung von Chlorzink-Chlorammonium und sodann in eine ammoniakalische Silberlösung geleitet, in welcher Silber niedergeschlagen wird. Antimonverbindungen liefern unter diesen Umständen kein Antimonwasserstoffgas, sondern alles Antimon schlägt sich auf dem Zink nieder.

Soll Arsen in einem Schwefelwasserstoffniederschlag nachgewiesen werden, so benutzt man dazu den ammoniakalischen Auszug desselben.

Elementar-  
analyse.

A. Mitscherlich (1) hat Sein Verfahren der Elementaranalyse (2) dahin vervollständigt, daß nun neben Wasserstoff und Sauerstoff auch der Kohlenstoff in einer Operation bestimmt werden kann. Er erreicht dies, indem Er die Verbindung mit Kaliumplatinchlorid glüht, statt Chlorgas darüber zu leiten. Man verfährt dabei folgendermaßen.

Die zu analysirende Substanz wird gewogen und in ein Porcellanrohr geschüttet, das mit etwa 8 Grm. Platin enthaltendem Kaliumplatinchlorid und Stücken von Bimsstein gefüllt ist. Die Luft wird aus dem Rohre durch einen Strom trockenen Stickstoffs verdrängt. Die bei dieser Analyse sich bildenden Producte sind Wasser, Salzsäure, Chlor und Kohlensäure, zu deren Aufnahme an der von der Substanz entferntesten Oeffnung des Porcellanrohrs die Absorptionsapparate in folgender Reihenfolge angebracht werden: ein Rohr mit wasserfreier Phosphorsäure, das unmittelbar in das Porcellanrohr eingepaßt wird, dann drei

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin I, 45; Zeitschr. Chem. 1868, 384; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 272; Bull. soc. chim. [2] X, 378; Instit. 1868, 271. — (2) Jahresber. f. 1867, 855.

Apparate mit Lösungen von salpeters. Bleioxyd, Zinnchlorür und Kali (1). Elementar-  
analyse.

Ist der Apparat in der beschriebenen Weise hergerichtet, so wird durch vorsichtiges Erhitzen die Zersetzung der organischen Verbindung und des Kaliumplatinchlorids bewirkt und nach der Vollendung durch Stickstoff die Zersetzungsproducte in die Absorptionsapparate getrieben. Die Gewichtszunahme der Phosphorsäureröhre ist Wasser, des Bleiapparats Salzsäure, des Zinnchlorürapparates Chlor und des Kaliapparates Kohlensäure. Letzterer wird nach der Wägung nochmals an das Porcellanrohr angefügt und nun durch Ueberleiten von Sauerstoff der noch in der Röhre befindliche Kohlenstoff verbrannt. Da sich in einzelnen Fällen Chlorkohlenstoff bildet, der sich im nicht erhitzten hinteren Theile der Röhre angesetzt hat, und welcher durch Sauerstoff nur schwer verbrannt wird, so bringt man in die Porcellanröhre eine Glasröhre mit Kupferoxyd, welches zum Glühen erhitzt wird, und über welches derselbe durch den Sauerstoff geleitet wird. Hierbei wird er vollständig verbrannt. Durch nochmalige Wägung erfährt man schließlich die Gesammtmenge des Kohlenstoffs.

Mitscherlich ist damit beschäftigt, diese Methode dahin zu modificiren, daß der in der Substanz etwa enthaltene Stickstoff gleichzeitig bestimmt werden kann. Schließlich wird bemerkt, daß Fehlerquellen bei diesem Verfahren allein in den Wägungen liegen.

Calberla (2) benutzt statt des blanken Kupfers bei der *Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper* metallisches Silber, von welchem Er durch specielle Versuche nachgewiesen hat, daß es alles Stickoxyd zersetzt, ohne die Koh-

(1) Je nach der Natur der zu analysirenden Verbindungen bildet sich außer den oben genannten gasförmigen Producten noch Chlorkohlenstoff und freier Kohlenstoff. — (2) J. pr. Chem. CIV, 232; Bull. soc. chim. [2] X, 382; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 83; Zeitschr. Chem. 1868, 608.

Weinsäure,  
Aepfelsäure,  
Citronen-  
säure.

Weinsäure im Maximum in Lösung erhalten kann, oder im zweiten Fall, wie viel Weinsäure im Minimum nöthig ist, um das fragliche Eisenoxyd u. s. w. zu lösen.

Die Resultate werden auf 1 pC. genau. Nach dieser Methode bestimmt Juette die Weinsäure im Wein.

C. T. Barfoed (1) hat über die *Nachweisung der Aepfelsäure* und deren Trennung von Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Gerbsäure, Gallussäure, Bernsteinsäure, Benzoësäure, Ameisensäure, Essigsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure berichtet.

Zur Trennung der Aepfelsäure von Oxalsäure in neutraler Lösung benutzt Barfoed Chlorcalcium. Den hierauf durch Weingeist gefällten äpfels. Kalk löst Er in wenig Salpetersäure und verwandelt ihn in das Bleisalz, welches mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Die Trennung von Weinsäure enthält nichts Neues. Bei der Trennung von Citronensäure werden die Kalksalze fractionirt durch Weingeist gefällt.

Von Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure zugleich trennt Er die Aepfelsäure durch Behandeln ihrer Ammoniaksalze mit Weingeist, worin sich nur das äpfels. Ammoniak löst.

Von Gerbsäure gelingt die Trennung durch Chlorcalcium, ebenso von Gallussäure, wenn man das Filtrat des Kalkniederschlags vor dem Füllen mit Weingeist ansäuert und mit Chlorwasser erwärmt, wodurch die bräunliche Farbe zum Verschwinden gebracht wird.

Von Bernsteinsäure kann die Aepfelsäure direct durch essigs. Bleioxvd getrennt werden, oder auch durch Behandlung der Kalisalze mit Weingeist. Das bernsteins. Kali löst sich, wenigstens zum Theil, in Alkohol.

Von Benzoësäure, Essigsäure und Ameisensäure läßt sich die Aepfelsäure durch Chlorcalcium trennen, da die

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 408.

Kalksalze der drei ersten Säuren durch Weingeist nicht gefällt werden.

Weinsäure,  
Aepfelsäure,  
Citronen-  
säure.

Durch Kochen mit Chlorbaryum scheidet man die Aepfelsäure von Schwefelsäure und Phosphorsäure. In dem Filtrate wird durch Chlorcalcium und Weingeist diese gefällt.

Vorstehende Reactionen beziehen sich auf die Abscheidung der Aepfelsäure behufs ihrer qualitativen Nachweisung.

Th. Wimmel (1) hat das von Chapman und Smith (2) angegebene *Verhalten der Weinsäure und Citronensäure* nicht bestätigt gefunden, indem auch die Citronensäure im Stande ist, die Uebermangansäure vollständig zu reduciren, nur wirkt sie schwächer, und ist mehr von derselben nothwendig, als von Weinsäure.

Diese Verhältnisse beziehen sich übrigens nur auf die Kalisalze. Die Citronensäure an Natron gebunden wirkt dagegen doppelt so stark.

Wird nach C. D. Braun (3) zu einer Lösung von Weinsäure eine Auflösung von Kobalthexaminchlorid gebracht, welche durch Lösen von 1 Th. Salz in 12 Th. Wasser bereitet ist, so entsteht beim allmählichen Erhitzen keine Veränderung; fügt man nun Natron- oder Kalilauge hinzu und erhitzt einige Augenblicke zum Kochen, so entweicht Ammoniak und die gelbe Flüssigkeit wird grün, nach kurzer Zeit alsdann blaviolett. Es entsteht kein Niederschlag. Dadurch unterscheidet sich die Weinsäure von Aepfelsäure, Ameisensäure, Benzoesäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Essigsäure und Oxalsäure. Braun gründet hierauf eine Methode der Nachweisung von Weinsäure.

J. Watts (4) hat die Methode der *Gerbsäurebestimmung*.

Gerbsäure.

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 411. — (2) Jahresber. f. 1867, 467. — (3) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 349. — (4) Pharm. J. Trans. [2] X, 223.

**Gerbstoffe.** *mung* von Fleck (1) einer Prüfung unterworfen und einige Mittheilungen gemacht über die Ausführung des Verfahrens der Gerbstoffbestimmung mit Leim.

Bezüglich der ersten Methode hat Er gezeigt, daß ein Unterschied besteht zwischen eisenschwärenden und eisen-grünenden Gerbstoffen, indem letztere nicht nach derselben bestimmt werden können.

Th. Salzer (2) hat vergleichende Versuche der Methoden der *Gerbstoffbestimmung* von Fr. Schulze (3), Hammer (4) und R. Wagner (5) veröffentlicht.

W. Gintl (6) hat die R. Pribram'sche Methode der *Gerbstoffbestimmung* (7) geprüft und dieselbe in Folge dessen für völlig unbrauchbar erklärt.

**Chinarinde.** Zu einer Prüfung der *Chinarinde* werden nach Schneider (8) 20 bis 50 Grm. mit einem Viertel ihres Gewichtes an Kalk innig gemischt und sodann dieses Gemisch mit der 10fachen Menge heißen Alkohols erwärmt; die Lösung wird abfiltrirt und der Rückstand mit Alkohol erschöpft. Die alkoholische Lösung wird mit Essigsäure angesäuert, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand auf dem Wasserbad getrocknet und in essigsäurehaltigem Wasser gelöst, filtrirt, die Lösung auf ein kleines Volumen verdunstet und durch Kalkhydrat gefällt, die Fällung mit wenig Wasser gewaschen, der Rückstand getrocknet, sodann in heißem Alkohol gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht und dem Gewicht nach bestimmt. Dieses soll bei *China regia* und *fusca* nicht unter  $\frac{1}{2}$  Grm., bei *China rubra* nicht unter  $\frac{3}{4}$  Grm. ergeben, wenn man von *China*

(1) Jahresber. f. 1867, 863. — (2) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 70. — (3) Jahresber. f. 1866, 820. — (4) Jahresber. f. 1860, 679. — (5) Jahresber. f. 1866, 819. — (6) Zeitschr. Chem. 1868, 144. — (7) Jahresber. f. 1866, 821. — (8) N. Rep. Pharm. XVII, 693.

regia oder China rubra 10 Grm., von China fusca 50 Grm. angewendet hat.

Hesse (1) giebt an, daß sich das Chinidin (von Ihm Conchinin genannt) gegen Blutlaugensalz eben so verhält wie Cinchonin, welches Bill (2) glaubte mit Ferrocyankalium erkennen zu können.

Cinchonin.

Schneider (3) hat folgende *Opiumprobe* vorgeschlagen. 10 Grm. getrocknetes und gepulvertes Opium werden in getheilten Mengen mit 150 Grm. Wasser, das mit 20 Grm. Salzsäure von 1,12 gemischt ist, ausgezogen; das nach wiederholter Extraction übrig bleibende Mark soll nicht über 4,5 Grm. wiegen. Dem salzs. Auszuge werden 20 Grm. Kochsalz zugesetzt, unter Aufrühren gelöst und dann nach 24 Stunden der übrige Niederschlag durch Filtration getrennt, das Filter mit Kochsalzlösung nachgewaschen. Die filtrirte Lösung wird mit Ammoniak bis zur Sättigung vermischt und dann mindestens 24 Stunden stehen gelassen. Die abgeschiedenen Krystalle sammelt man, löst sie nochmals in Essigsäure und fällt mit Ammoniak. Dieser Niederschlag soll wenigstens 1 Grm. wiegen.

Opium.

Nach einer anderen Methode extrahirt man die gleiche Menge Opium mit 150 Grm. Wasser und kocht diese Lösung mit 10 Grm. gelöschtem Kalk. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure versetzt man mit Ammoniak und verfährt im Uebrigen wie bei der ersten Methode.

Rieckher (4) hat die Methoden der *Morphinbestimmung* von Schacht (5), Hager und Duflos geprüft und noch eine neue hinzugefügt, von der Er übrigens selbst sagt, daß ihr an Genauigkeit abgehe, was sie an Einfachheit vor den andern voraus habe, während sie

Morphin.

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 370. — (2) Jahresber. f. 1858, 631. — (3) N. Rep. Pharm. XVII, 692. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 492. — (5) Jahresber. f. 1863, 706.

Morphin. außerdem schon von Duflos angewendet worden war. Morphin wird mit einer Lösung von Quecksilberjodidjodkalium titirt.

Th. Kauzmann (1) hat in einer ausführlichen Arbeit ein wesentlich schon längst bekanntes Verfahren (2) zur *Nachweisung des Morphins in thierischen Flüssigkeiten* und Geweben beschrieben, welche Er in vielen Fällen benutzt hat. Er hat gleichzeitig die früher angegebenen Methoden der Morphinnachweisung besprochen.

Die Methode Kauzmann's beruht darauf, daß in dem mit angesäuertem Wasser bereiteten Auszug nach Fällung mit Alkohol und Eindampfen dieser alkoholischen Flüssigkeit das Alkaloïd durch Ammoniak abgeschieden und durch Amylalkohol gelöst wird. Durch die Fröhde'sche oder Husemann'sche Reaction, die Kauzmann als die empfindlichsten bezeichnet, wird das Alkaloïd bestimmt erkannt. Kauzmann giebt bei dieser Gelegenheit an, daß sich durch Fröhde's (3) Reagens noch 0,00005 Grm. Morphin und nach dem Verfahren von Husemann (4) noch 0,00003 Grm. erkennen lassen.

Nach der erwähnten Methode hat Kauzmann das Morphin, welches im Magen und Darminhalt, in der Leber und in den Fäces enthalten war, nachweisen und gewinnen können. Auch aus Blut läßt sich das Morphin gewinnen; nachdem man dasselbe auf dem Wasserbade eingedampft hat, wird es, wie beschrieben, untersucht.

Dragendorff, der die vorstehend erwähnten Mittheilungen über Kauzmann's Arbeit gemacht hat, beschreibt im zweiten Theil die Untersuchung der Leichentheile eines Selbstmörders, welche Er nach der citirten

(1) N. Rep. Pharm. XVII, 641, 705; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 103, 240. — (2) Jahresber. f. 1861, 866. — (3) Jahresber. f. 1866, 824. — (4) Jahresber. f. 1868, 705.

Vorschrift ausgeführt hat. Derselbe stellt als die wichtigsten Resultate zusammen. Morphin.

1) Im Magen ist Morphin nach Einführung durch den Mund oder Oesophagus stets gefunden worden, falls nicht bereits mehrere Tage zwischen dieser Einführung und dem Tode verflossen waren. Nach subcutaner Application fand sich im Magen niemals Alkaloid.

2) Der Darm ist für Morphin wie für andere Alkaloide kein günstiges Untersuchungsobject.

3) Das Blut bietet in allen Fällen Morphin dar, einerlei wie die Application geschehen.

4) Durch den Harn wird unzweifelhaft eine reichliche Menge Morphin eliminirt. Dragendorff bestreitet die Gültigkeit und Brauchbarkeit der von Bouchardat und Lefort angewandten Methode der Prüfung des Harns auf Morphin.

5) Die Leber gestattet in manchen Fällen ebenfalls die Nachweisung des Alkaloids, ebenso die Galle.

6) Das Gehirn läßt kein Morphin nachweisen.

Die Widerstandsfähigkeit des Morphins gegen den Fäulnisprocess ist durch diese Arbeit aufs neue bewiesen.

Die Nachweisung des Narcotins macht keine Schwierigkeit, wenn man statt des Amylalkohols überall Benzol anwendet.

Schließlich bespricht Dragendorff noch die Arbeit von Schachtrupp (1) über die Anwendung des Amylalkohols und Benzols.

Almén (2) hat die *Reagentien auf Morphin* geprüft und Fröhde's (3) Reaction mit molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure als die Genaueste bezeichnet.

Vermischt man, nach Horsley (4), eine heiße Lö-

(1) Jahresber. f. 1867, 868. — (2) N. Jahrb. Pharm. XXX, 87. —

(3) Jahresber. f. 1866, 824. — (4) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 485 aus The Toxicologists Guide p. 18 durch Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1868, 81.



**Morphin.** s<sup>ung</sup> von *essigs. Morphin* mit wenigen Tropfen einer Lösung von salpeters. Silberoxyd, so wird das Silber reducirt und das Filtrat giebt auf Zusatz von Salpetersäure eine blutrothe Färbung. Hierdurch soll sich Morphin von jedem anderen Alkaloid unterscheiden und noch in Mengen von  $\frac{1}{500}$  Gran entdecken lassen. Versetzt man ferner, nach Horsley, eine Morphinlösung mit Ferridcyankalium, so soll die Mischung nach wenig Stunden eine kirschrothe Färbung annehmen.

**Strychnin.  
Veratrin.**

P. G. A. Masing (1) hat in einer ausführlichen Abhandlung die *Nachweisung des Strychnins und Veratrin* bei Vergiftungen beschrieben. Er erhielt hierbei Resultate, welche von denen Cloëtta's (2) bedeutend abweichen. Masing kocht die zu untersuchende Substanz mit Schwefelsäure, fällt die Lösung mit Alkohol, destillirt nach 24 Stunden den Alkohol ab, schüttelt die saure Lösung mit Benzol, bis sie farblos ist, übersättigt mit Ammoniak und schüttelt nochmals mit Benzol. Nach dem Verdunsten hinterläßt dieses das Strychnin in zur Reaction mit chroms. Kali und Schwefelsäure geeigneter Form. Das Blut wird vor der Behandlung mit Schwefelsäure im Wasserbad eingetrocknet und der trockene Rückstand fein pulverisirt. Verfasser stellt als Grenze für den Eintritt der Reaction mit chroms. Kali und Schwefelsäure  $\frac{1}{600}$  Gran fest. Ob die Anwesenheit anderer Alkaloide die Strychninreaction störe oder verhindere, hat Verfasser ebenfalls untersucht.

Im zweiten Theile Seiner Abhandlung bespricht Masing in gleicher Weise das Veratrin. Zur Abscheidung desselben schlägt Er übrigens vor, die saure Flüssigkeit behufs Entfärbung mit Petroleumäther zu schütteln, weil durch Benzol etwas Veratrin aus der sauren Lösung entzogen werden kann.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. VII, 689. — (2) Virchow's Archiv XXXV, Heft 8.

Zur Nachweisung des Veratrins empfiehlt Masing die Trapp'sche (1) Salzsäurereaction. Für beide Alkaloide constatirt Verfasser die Beständigkeit im thierischen Organismus.

Nach H. Köhler (2) läßt sich die Nachweisung des *Pikrotoxins im Biere* leicht in folgender Weise ausführen. Durch Ammoniak stark alkalisch gemachtes Bier, wird mit Bleiszuckerlösung in zur vollständigen Ausfällung genügender Menge versetzt und von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt. Dieser Niederschlag, der außer Zucker, Gummiarten und Dextrin noch Farbstoffe und Extractivstoffe enthält, wird mit heißem Alkohol eine kurze Zeit auf dem Filter ausgewaschen. Das alkoholische und das zuerst erhaltene wässrige Filtrat werden vereinigt und mit Aether geschüttelt. In der ätherischen Lösung befindet sich das Pikrotoxin, welches beim Verdunsten des Aethers durch etwas Milchsäure verunreinigt zurückbleibt. Köhler erhielt nach dieser Methode von 2 Gran Pikrotoxin in 1020 CC. Bier 1,5 Gran wieder. Pikrotoxin.

A. Husemann (3) bezeichnet das Verfahren von Dragendorff zur *Nachweisung des Cantharidins* als sehr gut, und nur für den Fall, daß die das Cantharidin enthaltenden Chloroformauszüge gefärbt sind, schlägt Husemann eine kleine Abänderung vor. Das Cantharidin läßt sich durch Kali- oder Natronlauge vollständig dem Chloroform entziehen. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure nimmt dann Chloroform wieder alles Cantharidin auf und hinterläßt es beim Verdunsten farblos. Cantharidin.

Rakowitsch (4) gründet auf das Verhalten des *Mehles gegen Chloroform*, in Bezug auf das spec. Gewicht desselben und seiner etwaigen Verunreinigung, ein Verfahren zur Prüfung des Mehles. Mehl.

(1) Jahresber. f. 1862, 376. — (2) N. Rep. Pharm. XVII, 213; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 80. — (3) N. Jahrb. Pharm. XXX, 1; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 106. — (4) Compt. rend. LXVI, 325.

Eben so läßt sich nach Rakowitsch der Alkoholgehalt weingeistiger Flüssigkeiten bestimmen aus dem Verhalten des Chloroforms gegen dieselben.

*Spiritus.*

Um *Spiritus* auf seine Abstammung zu prüfen, wird folgendes Verfahren vorgeschlagen (1).

Man schüttelt denselben mit rectificirtem Aether und vermischt alsdann mit dem gleichen Volumen Wasser. Die in dem Spiritus enthaltenen Fuselöle scheiden sich im Aether gelöst ab. Nach dem Verdunsten des Aethers kann man das zurückbleibende Fuselöl am Geruch erkennen und hiermit auf die Abstammung des Spiritus schließen.

*Zucker.*

A. Claus (2) hält es für das beste, bei der *Zuckerbestimmung* mit der Fehling'schen Lösung dieselbe stets frisch bereitet anzuwenden, was in der Weise geschehen kann, daß man von einer titrirten Kupfervitriollösung, einer bestimmten Kali- und Weinsäurelösung, stets dieselben Mengen, wo möglich in demselben Gefäß und über derselben Gasflamme zur Analyse anwendet.

Gräger (3) giebt zur Bereitung einer Kupferlösung für die *Zuckertitrirung* folgende Vorschrift. 27,712 Grm. chemisch reinen Kupfervitriols werden zu 100 CC. aufgelöst; 10 CC. dieser Flüssigkeit entsprechen 0,4 Grm. Traubenzucker. Neben dieser Lösung hat man eine zweite, die 6 pC. Aetznatron und etwa 10 pC. Seignettesalz enthält. Die Kupferlösung ist ganz unveränderlich, die andere Lösung ist es wahrscheinlich ebenfalls. Zu einer Zuckerbestimmung mißt man je nach Umständen 100, 50 oder 25 CC. der Seignettesalzlösung ab, bringt diese in eine Porcellanschale, pipettirt in die nicht erwärmte Lauge je den zehnten Theil der Kupferlösung hinzu, zertheilt den gebildeten Niederschlag in der Flüssigkeit und befördert dessen

(1) Neue Gewerbeblätter aus Kurhessen in Dingl. pol. J. CLXXXVII, 88. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 115. — (3) N. Jahrb. Pharm. XXIX, 198; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 490.

Auflösung durch Erwärmen. Die Zuckerbestimmung wird dann wie gewöhnlich ausgeführt. Zucker.

Hierzu bemerkt O. Schmidt (1), daß eine Lösung, welche Aetznatron und Seignettesalz enthält, sich beim Aufbewahren verändert.

Stahlschmidt (2) hat die Uebelstände von Gentile's Verfahren der *volumetrischen Zuckerbestimmung* (3) dadurch beseitigt, daß Er statt der Kalilauge Barytwasser anwendete. Außerdem ist dadurch die Methode für die Zuckerbestimmung im Wein branchbar geworden.

Die Menge des anzuwendenden Barytwassers bestimmt man in folgender Weise. Man löst eine gewogene Menge des käuflichen Ferridcyankaliums in Wasser, fügt Traubenzucker im Ueberschuß zu, erhitzt zum Sieden und läßt aus einer Bürette so lange Barytwasser zufließen, bis die Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist. Bezüglich der Details der Ausführung verweisen wir auf die Abhandlung.

E. Boivin und D. Loiseau (4) haben das Scheibler'sche Verfahren der *Aschenbestimmung des Rohsuckers* (5) einer Prüfung unterworfen und gefunden, daß dasselbe constante Resultate liefert, wenn man die Verbrennung nur langsam bewirkt, daß es aber bei Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaßregel sehr unzuverlässige Zahlen geben kann.

Das Scheibler'sche Verfahren besteht darin, die Zuckerprobe mit Schwefelsäure einzuzüschern und das Resultat der nachherigen Wägung um  $\frac{1}{10}$  zu vermindern. Die Verfasser haben nun gefunden, daß durch rasches und hohes Erhitzen leicht Verluste herbeigeführt werden,

(1) N. Jahrb. Pharm. XXIX, 270; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 291. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 141; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 830; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 493; Zeitschr. Chem. 1868, 720. — (3) Jahresber. f. 1859, 698. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 68 aus Journal des fabricants de sucre 6. Febr. 1868. — (5) Zeitschr. d. Vereins f. Rübensuckerindustrie 1864, S. 188; Jahresber. f. Zuckerfabrikation IV, 221; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 68, Anmerk.

welche durch ein Fortreißen fester Substanz veranlaßt sind, was bei der raschen Gasentwicklung leicht erklärlich ist.

Glycerin.

Nach den Untersuchungen von Hager (1) zeigt ein mit mehr oder weniger Wasser verdünntes Glycerin nach Zusatz von molybdäns. Ammoniak und einigen Tropfen Salpetersäure beim Kochen keine Farbenreaction, enthält aber das Glycerin Zucker oder Dextrin, so färbt sich die Flüssigkeit beim Kochen blau. Zur Ausführung der Probe giebt man in einen fingerdicken Probireylinder 5 Tropfen des fraglichen Glycerins, 100 bis 200 Tropfen destillirtes Wasser, 3 bis 4 Cgrm. molybdäns. Ammoniak und 1 Tropfen reine 25 procentige Salpetersäure und kocht das Gemisch circa  $1\frac{1}{2}$  Minuten. Bei der allergeringsten Spur von Zucker oder Dextrin zeigt sich eine blaue Färbung. Die angegebene Verdünnung ist namentlich wegen der Salpetersäure nothwendig, weil sich in concentrirterer Flüssigkeit durch Zersetzung des Glycerins eine Säure bildet, die der Reaction entgegen ist. Hager verwendet diese Reaction auch zur Nachweisung von Zucker in Milchsucker, und Dextrin im arabischen Gummi, da Milchsucker und Gummi eben so wenig wie Glycerin eine blaue Färbung ergeben.

Umgekehrt läßt sich, nach Hager, ein Gemisch von molybdäns. Ammoniak und Zucker oder Dextrin als Reagens auf Salpetersäure benutzen.

Indigo.

G. Leuchs (2) hat zwei neue *Indigoproben* beschrieben. Beide gründen sich auf das Verhalten des Indigweiß gegen Oxydationsmittel. Nach dem ersten Verfahren mißt Leuchs das zum Verblauen des Indigweiß verbrauchte Volumen Luft. Bezüglich dessen sei auf die Abhandlung verwiesen. Bei dem zweiten Verfahren mißt Leuchs

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 267 aus Pharm. Centralh. 1868, 94. — (2) J. pr. Chem. CV, 107.

durch  $\frac{1}{10}$  chroms. Kalilösung die durch Reduction aus Eisenalaun durch Indigweiß erhaltene Menge Eisenoxydul. Indigo.  
Verfasser stellt fest, daß diese reducirende Wirkung des Indigweiß auf eine angesäuerte Lösung von Eisenammoniakalaun nach äquivalenten Verhältnissen verlaufe.

Man verfährt folgendermaßen : Sehr fein gemahlener Indigo wird in einem Glase von bekanntem Gehalte mit Eisenvitriol und Kalkmilch so lange geschüttelt, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist. Nachher wird von dieser Flüssigkeit ein aliquoter Theil mit einer bestimmten Menge einer sauren Lösung von Eisenammoniakalaun zusammengebracht, und nachdem das entstandene Indigblau abfiltrirt, mit  $\frac{1}{10}$  chroms. Kalilösung das Eisenoxydul bestimmt.

Leuchs führt eine Reihe von Beleganalysen an, welche zeigen, daß Sein Verfahren genaue Resultate liefert.

Liebreich (1) benutzt zur Erkennung der *Reaction* Thierische Gewebe.  
*thierischer Gewebe* Lackmus, der auf säure- und alkalifreie Thonplatten oder alkalifreie Gypsplatten mit einem Pinsel in Lösung aufgetragen wird. Bringt man auf ein solches Reagensplättchen einen Tropfen Blut, so bleiben die Blutkörperchen auf demselben zurück und die Flüssigkeit dringt in die Platte ein. Man kann dann die Blutkörperchen mit Wasser entfernen, um den farbigen Fleck sichtbar zu machen. Die Platten müssen vor der Einwirkung von Dämpfen geschützt werden, weil sie dieselben mit Leichtigkeit absorbiren.

Nach A. Froehde (2) werden die Eiweißkörper Eiweiße.  
intensiv blau gefärbt, wenn man sie in festem Zustande mit

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin I, 48; Zeitschr. Chem. 1868, 384; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 392. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 376; Chem. Centr. 1868, 640.

**Eiweiß.** molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure behandelt. Unter Anderm zeigen die Schnitte von Samenkörnern, besonders der Getreidearten, sowie die Muskelfasern diese Reaction deutlich. Gewisse Reagentien verhindern die blaue Färbenscheinung.

Haebler (1) schlägt eine Methode der *quantitativen Albuminbestimmung* im Harn vor. Neubauer (2) bemerkt hierzu, daß dieselbe unbrauchbar sei, überdies auch schon vor zwei Jahren von G. Lang (Orvosi szemle 1866, p. 1 bis 17) vorgeschlagen worden sei.

**Gallensäuren.** Nach D. Koschlakoff und J. Bogomoloff (3) gelingt die Unterscheidung zwischen der Pettenkofer'schen *Gallensäure- und Eiweißreaction* durch folgende Eigenschaften. Die Pettenkofer'sche Gallensäurereaction zeigt andere Spectraleigenschaften als die Eiweißreaction, indem letztere nur einen Absorptionsstreifen zwischen E und F giebt, während erstere vier Streifen zeigt. Außerdem ist die rothe Flüssigkeit bei der Gallensäurereaction dichroitisch, die andere nicht.

Dragendorff (4) hat das *Verhalten der Gallensäure gegen Amylalkohol* zu deren Nachweisung benutzt. Schüttelt man 25 CC. eines Harns, dem man 0,25 CC. Rindsgalle und etwas Schwefelsäure zugesetzt hat, mit Benzol, so wird nur ein Theil des Farbstoffs aufgenommen. Nach Entfernen des Benzols lassen sich durch Schütteln mit Amylalkohol die Gallensäuren aufnehmen. Es ist nun rathsam, den Auszug mit Amylalkohol durch Ammoniak zu neutralisiren. Der Verdampfungsrückstand giebt dann meistens schon ohne weitere Reinigung mit Zucker und Schwefelsäure die bekannte

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 513 aus Dissertation durch Centralbl. f. d. medic. Wissensch. 1868, 527. — (2) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 514. — (3) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 514 aus Centralbl. f. d. medic. Wissensch. 1868, 529. — (4) N. Rep. Pharm. XVII, 657, Anmerkung; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 102.

**Gallensäurereaction.** Zur Entfernung etwa vorhandener Gallensäuren. großer Mengen von Farbstoff behandelt man den Rückstand mit sehr wenig Wasser, wobei sich vorzugsweise die Gallensäuren lösen. Dragendorff hat im Harn noch 0,08 pC. Gallensäure nachweisen können.

Nach C. Voit (1) verfährt man zur Bestimmung der Harn. Gesamtmenge des *Stickstoffs im Harn* am besten in der Weise, daß man in einem gewogenen Porcellanschälchen, in welchem eine genügende Menge Quarzpulver ausgebreitet ist, etwa 5 CC. Harn eintrocknet und alsdann den trockenen Rückstand nach der Varrentrapp-Will'schen Methode auf seinen Stickstoff analysirt. Neubauer (2) schlägt eine Combination dieser Methode mit Seiner früher gegebenen vor (3).

G. C. Wittstein (4) giebt an, daß die Methode von Betz (5), den *Harnstoff im Urin* durch Versetzen desselben mit Weinsteinsäurelösung nachzuweisen, unbrauchbar sei, weil der angeblich niederfallende Harnstoff nur Weinstein sei. Harnstoff.

Byasson (6) hat einige Bemerkungen zu Liebig's *Harnstofffiltrirung* mit salpeters. Quecksilberoxyd gemacht, sowohl in Bezug auf die Bereitung der Quecksilberlösung, als auch in Bezug auf die Art der Ausführung. Erstens soll bei der Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure u. s. w. nicht nur Quecksilberoxyd entstehen, zweitens sei die Stärke der sauren Reaction variabel und durch diese beiden Umstände würden fehlerhafte Resultate selbst bei der Titerstellung veranlaßt. Außerdem sei die Verbindung des Harnstoffs mit Quecksilberoxyd in schwach sal-

- (1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 398 aus Zeitschr. f. Biol. I, 115.  
— (2) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 399 — (3) Jahresber. f. 1862, 638.  
— (4) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 299. — (5) Zeitschr. analyt. Chem. VI, 500. — (6) J. Pharm. [4] VIII, 265.



peters. Wasser löslich und in dieser Lösung erhalte man durch überschüssiges Kali einen gelben Niederschlag.

Harnsäure.

Alfred Vogel und Carl Schmidt (1) haben die *volumetrische Bestimmung der Harnsäure im Harn* geprüft und ähnliche Resultate erhalten wie Huppert (2).

Blut.

Blondlos (3) hat ein Verfahren beschrieben, *Blutflecken durch die Bildung von Häminkrystallen nachzuweisen*. Wenn der Flecken, um den es sich handelt, klein, aber deutlich ist, so schneidet man die betreffende Stelle heraus, oder schabt denselben mit einem Messer ab. Ist der Flecken dagegen ausgedehnt und wenig deutlich, so digerirt man den Stoff, auf welchem sich der Flecken befindet, mit Wasser und behandelt dann den Abdampfungsrückstand. Die Verdampfung muß übrigens unter 60° C. geschehen, weil in andern Fall eine gräuliche Masse zurückbleiben würde, welche keine Krystalle zu liefern im Stande ist. Durch Behandeln der Flecken mit ammoniakalischem Alkohol läßt sich das Blut leichter lösen und außerdem kann die Flüssigkeit bei Siedehitze eingedampft werden. Das Chlornatrium ist nothwendig zur Entstehung der Häminkrystalle, und bei alten Blutflecken ist es daher nöthig, welches zuzufügen, damit Krystalle entstehen. Chlorkalium kann das Chlornatrium ersetzen, sonst aber ist kein Chlorid tauglich. Die Metallsalze, wie Eisen-, Zink-, Kupfer- und Bleisalze verhindern die Bildung der Krystalle nicht ganz, wenn sie nicht in allzugroßer Menge vorhanden und durchaus neutral sind. Säuren, mit Ausnahme der Essigsäure, verhindern die Reaction durchaus, selbst wenn sie nur in geringer Menge zugegen sind.

Auf Glas oder nicht oxydirbaren Metallen, ebenso wie auf Leinwand getrocknetes Blut giebt nach mehreren Monaten keine Krystalle mehr. Uebrigens behält solches Blut

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 516 aus Centralbl. f. d. medic. Wissensch. 1868, 385, 420. — (2) Jahresber. f. 1864, 740. — (3) J. Pharm. [4] VII, 257; Chem. Centr. 1868, 750.

etwas länger die Fähigkeit Krystalle zu liefern, als Blut <sup>Blut.</sup> das in Fäulniß überzugehen beginnt.

W. B. Herapath (1) hat auf das von Hoppe (2) entdeckte und von Stokes (3) weiter untersuchte *Verhalten des Blutes bei spectroscopischer Untersuchung* ein Verfahren zur Nachweisung sehr kleiner Mengen Menschenblutes gegründet. Er bedient sich hierzu eines Mikrospectroscops, wie es schon Sorby (4) bei Seinen, den gleichen Gegenstand behandelnden Untersuchungen benutzt hat.

Begemann (5) hat die *Milchprüfung* mit Hülfe der <sup>Milch.</sup> Dörrfel'schen Milchwage eingehend besprochen.

---

Fr. Mohr (6) hat die Methode der *Aichung der Liter-* <sup>Apparate.</sup> *flaschen* und anderer zum Messen von Flüssigkeiten und Gasen dienenden Gefäße eingehend besprochen und zugleich die absolute Richtigkeit der in den Pariser Archiven aufbewahrten Normalmaße als illusorisch bezeichnet. Wir verweisen auf Seine ausführliche Abhandlung bezüglich der Details Seiner Ausführung.

Berthelot (7) hat die Anwendung geschlossener Gefäße zur Anstellung chemischer Reactionen und die verschiedenen Bedingungen der Temperatur, Zeit, Druck u. s. w. bei solchen Versuchen besprochen.

Hugo Schiff (8) hat einen Apparat zum Auffangen und Messen des Stickstoffs bei der directen Bestimmung desselben in organischen Verbindungen beschrieben; E. Frankland (9) einen Apparat zur Analyse der-

(1) Chem. News XVII, 113, 124. — (2) Jahresber. f. 1862, 535. — (3) Jahresber. f. 1864, 651. — (4) Jahresber. f. 1865, 746. — (5) Aus Polytechn. Centralbl. in Zeitschr. analyt. Chem. VII, 146. — (6) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 285. — (7) J. Pharm. [4] VIII, 276. — (8) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 430. — (9) Chem. Soc. J. [2] VI, 109.

Apparate. **jenigen Gase, welche bei Untersuchung von Wassern erhalten werden. Wir müssen auf die Abhandlung verweisen.**

W. J. Russel (1) hat einen neuen Apparat zur Gasanalyse construirt, um die Nachtheile der Bunsen'schen Methode, die langsame Absorption und die zeitraubende Temperatúrausgleichung, zu umgehen. Durch eine große Reihe von Versuchen hat Er die Brauchbarkeit Seiner Methode nachgewiesen. Wir verweisen auf die Abhandlung, da dieselbe sich nicht kurz wiedergeben läßt, ebenso auf die zweite Abhandlung über das Messen der Gase (2).

Th. Kempf (3) hat eine neue Einrichtung zum Waschen der Gase angegeben.

E. Schöne (4) hat einen neuen Apparat zur Schlamm-analyse beschrieben und vorgeschlagen, die Producte des Schlämmens nach der Geschwindigkeit des Wasserstromes, bei dem sie erhalten, zu bezeichnen, oder die diesen Geschwindigkeiten entsprechenden Grenzen anzugeben, zwischen denen die Producte ihrem hydraulischen Werthe nach liegen. Dieser hydraulische Werth ist abhängig sowohl von der Form, als auch der Größe und dem spec. Gewicht der Körner, und wird bedingt durch die Stromgeschwindigkeit. Um für denselben ein Maß zu erhalten, kann man eine Normalgestalt und ein normales spec. Gewicht annehmen, für erstere die Kugel, für letzteres das des Quarzes (= 2,65).

Alex. Müller (5) beschrieb ebenfalls einen neuen Schlammapparat. Wir verweisen in Bezug auf die Details beider Abhandlungen auf die Originale, welchen Abbildungen der Apparate beigegeben sind.

Berthelot (6) beschreibt verschiedene Apparate.

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 128. — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 310. — (3) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 442. — (4) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 29. — (5) Landw. Versuchstation. X, 25. — (6) Ann. chim. phys. [4] XIII, 185.

Einen nennt Er *charbon à gaz*, der als Leuchtgasbrenner dient und einen andern *pipette à gas mobile*. Ferner beschreibt Er den Apparat zur Zersetzung der Ameisensäure und den für die Synthese des Acetylens. Apparate.

Al. Müller (1) giebt die Abbildung und genauere Beschreibung des von Ihm früher schon erwähnten Apparates, welchen Derselbe bei der Bestimmung des Quarzes neben Silicaten durch Aufschliessung der letzteren mittelst Phosphorsäure in Anwendung bringt (2).

J. Löwe (3) verwirft den Geißler'schen Kaliapparat, weil in demselben eine Vermischung der in den verschiedenen Kugeln vorhandenen Kalilauge nicht vor sich gehe, wodurch veranlaßt wird, daß sich in der ersten Kugel doppelt-kohlens. Kali bildet, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit sich ausscheidend, die Zuleitungsröhre des Gases verstopfen kann; außerdem wird die Kalilauge rascher verbraucht und sind öftere Füllungen nothwendig, als beim Liebig'schen Kaliapparat.

O. Zabel (4) hat eine Modification von Scheibler's (5) Apparat zur Hervorbringung constanter Temperaturen, welche denselben auch für Weingeistlampen anwendbar macht, beschrieben; G. Wesphal (6) einige Neuerungen an Analysenwagen; J. Dubosc und Ch. Mène (7) einen neuen Colorimeter und Berquier und Limousin (8) einen Apparat, um den Alkohol in Flüssigkeiten, namentlich im Wein, zu bestimmen.

O. Storch (9) hat einen neuen Aetherextractionsapparat construirt, der sich namentlich für quantitative Fettbestimmungen eignet. Er besteht aus einem Kolben, auf dem man luftdicht ein conisches ziemlich weites Rohr,

(1) Landw. Versuchstation. X, 155; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 465. — (2) Jahresber. f. 1866, 764. — (3) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 224. — (4) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 239. — (5) Jahresber. f. 1867, 885. — (6) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 294. — (7) Compt. rend. LXVII, 1880. — (8) J. Pharm. [4] VII, 241. — (9) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 68; Zeitschr. Chem. 1868, 539.

**Apparate.** etwa einen abgesprengten Retortenhals aufsetzt. In dieses Rohr wird die zu extrahirende Substanz gebracht, nachdem man vorher eine engere Glasröhre in dieselbe eingefügt hatte. Die obere Oeffnung des Retortenhalses steht mit einem Kühlapparat in Verbindung. Das im Inneren befindliche Rohr mündet unterhalb des Retortenhalses in den Kolben und oberhalb der zu extrahirenden Substanz in den Retortenhals. Will man nun etwas extrahiren, so wird in den Kolben Aether gebracht, den man auf einem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Er destillirt durch das innere Rohr und verdichtet sich im Kühlapparat, läuft alsdann durch die Substanz zurück in den Kolben und löst hierbei das Fett auf. Wird diels längere Zeit fortgesetzt, so erreicht man eine vollständige Extraction bei einem geringen Aufwand von Aether. Selbstverständlich läßt sich der Apparat auch zur Extraction mit Alkohol benutzen und in jeder beliebigen Gröfse ausführen.

A. Vogel (1) empfiehlt die Anwendung von Glycerinbädern zum Trocknen.

G. Gore (2) beschreibt die Herstellung von Tiegeln, Röhren u. s. w. aus Holzkohle.

Fr. Mohr beschrieb einen Apparat zur Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas (3), eine Glimmerbrille (4), einen Abzugskasten (5), einen verbesserten Gasometer (6), Landauer (7) und Leeds (8) Aspiratoren, Basset (9) einen Apparat um Flüssigkeiten bei niederen Temperaturen abdampfen zu können, Holland (10) einen Träger für Eudiometer, Brady (11) einen Filtrirapparat zum conti-

(1) N. Rep. Pharm. XVII, 277. — (2) Phil. Mag. [4] XXXVI, 234. — (3) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 179; Chem. Centr. 1868, 672; vgl. auch Brugnatelli, Jahresber. f. 1867, 894. — (4) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 180. — (5) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 181. — (6) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 182. — (7) Chem. News XVII, 140. — (8) Chem. News XVIII, 29. — (9) Chem. News XVIII, 73. — (10) Chem. News XVIII, 164. — (11) Chem. News XVIII, 206; Pharm. J. Trans. [2] X, 216.

nuirlichen Auswaschen, Dexter (1) eine Lampenvor-<sup>Apparate.</sup>richtung zum Erhitzen der Tiegel.

Muck (2) schlägt folgende einfache Einrichtung zum Gebrauche vor. Man schiebt in röhrenförmige Ansätze eines Messingbügels vorne plattgedrückte Glasstäbe ein, und erhält dadurch eine Glaspincette.

David Forbes (3) beschreibt eine kleine Modification dieser Pincette.

(1) Chem. News XVIII, 251. — (2) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 224. — (3) Chem. News XVIII, 155.



# Technische Chemie.

Ch. de Freycinet (1) erstattete weiteren Bericht über chemische Gewerbe bezüglich ihres Einflusses auf die Gesundheit (2).

Metalle,  
Legirun-  
gen.  
Allgemeines.

Um bei metallurgischen Reductionsprocessen die Menge des Stickgases, das sich im Ofen anhäuft und durch Wärmeentziehung nachtheilig wirkt, zu verringern, hat Schinz (3) vorgeschlagen, durch das Gebläse gleichzeitig Luft und erhitztes Kohlenoxyd (durch Glühen von Kalkstein mit Kohle dargestellt) in den Ofen zu leiten.

Gold.

A. Ott (4) berichtete über die in Amerika zur Entschwefelung goldhaltiger Erze üblichen Röstverfahren.

F. B. Miller (5) beschreibt ein Verfahren zur Affinirung des Goldes, welches darauf beruht, daß Chlor in der Glühhitze nicht merklich auf Gold einwirkt, während es Silber und die anderen das Gold begleitenden Metalle in Chloride verwandelt. Das rohe Metall wird in einem mit Borax überzogenen Thontiegel unter Zusatz von etwas

(1) Ann. min. [6] XIII, 119. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 833. — (3) Aus Annales du génie civil 1868, Juli, 535 in Bull. soc. chim. [2] X, 336. — (4) Dingl. pol. J. CXG, 214, 291, 388. — (5) Chem. Soc. J. [2] VI, 506; J. pr. Chem. CVI, 503; Zeitschr. Chem. 1869, 125; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 251; CXCHII, 171; Bull. soc. chim. [2] X, 319.

**Borax** eingeschmolzen, der Tiegel mit einem unlutirten, gut schließenden, in der Mitte durchlöchernten Deckel bedeckt und durch die Oeffnung eine Thonröhre eingeführt, welche mit einem Chlorentwicklungsapparat verbunden ist. Man verdrängt nun zuerst die Luft durch den Chlorstrom aus dem Apparat und leitet dann das feuchte Gas in das geschmolzene Metall ein, von welchem es ohne Spritzen unter Bildung von Chlorsilber zum größten Theil absorbiert wird. Sobald eine Probe des Metalls sich rein erweist, wird der Tiegel vom Feuer entfernt, das flüssige Chlormetall vom erstarrten Gold abgegossen und das letztere zu Barren umgeschmolzen. Das Chlorsilber enthält eine kleine Menge von Gold, welches in starker Rothglühhitze theilweise, durch Schmelzen des Chlorsilbers mit wenig kohlen. Kali aber vollständig (nebst einem Theil des Silbers und einer schwammigen, aus Halbchlorsilber bestehenden Masse) abgeschieden wird und nach vorläufigem Umschmelzen mit Soda einer neuen Affiniroperation zugesetzt werden kann. — Durch besondere Versuche stellte Miller fest, 1) daß die mit Borax getränkten Thontiegel kein geschmolzenes Chlorsilber durchdringen lassen und daß der Zusatz von Borax die Verflüchtigung des Chlorsilbers auf ein sehr geringes Maß beschränkt; 2) daß Graphittiegel wegen ihrer reducirenden Wirkung zu diesem Affinirverfahren nicht anwendbar sind. Bei Seinen Versuchen, zu welchen Legirungen mit 852 bis 959 Tausendtheilen Gold angewandt und bis zu einem Gehalt von 993 bis 995 Tausendtheilen affinirt wurden und welche eben so leicht bei größerem als bei geringerem Silbergehalt gelangen, betrug die erforderliche Zeit nur einige Stunden. Ziemlich constant wurden etwa 8 Unzen Silber in der Stunde in Chlorsilber verwandelt, wozu die doppelte Menge des theoretisch erforderlichen Chlors nothwendig war. Der scheinbare Verlust an Gold betrug bis zu 2,9 Th. auf 10000 Th., der an Silber 3 pC. der ursprünglichen Menge; von beiden



Metallen wurde aber in der Schlacke noch ein erheblicher Antheil (wieviel ist nicht angegeben) aufgefunden.

Scheidung  
des Silbers  
aus Werkblei.

L. Gruner (1) hat in einer Darlegung des gegenwärtigen Standpunktes der Metallurgie des Blei's über einige Modificationen des Parkes'schen Verfahrens (2) der Entsilberung mittelst Zink berichtet. Zu Braubach a. Rh. wird das geschmolzene, kupfer-, silber- und goldhaltige Blei mit  $\frac{2}{3}$  pC. Zink versetzt, die Masse mechanisch durchgearbeitet und nach mehrstündiger Ruhe die gebildete Kruste abgehoben; derselbe Zusatz und die gleiche Behandlung werden dann noch zweimal wiederholt, so daß im Ganzen 2 pC. Zink zur Anwendung kommen. Die abgehobenen Legirungen (welche nicht von gleichartiger Beschaffenheit sind, da das Zink dem Blei zuerst das Gold, hierauf das Kupfer und zuletzt das Silber entzieht) werden vereinigt, zur theilweisen Aussaigerung des Blei's (dieses ist noch silberhaltig) erwärmt und nun in einem gußeisernen Kessel bei Dunkelrothglühhitze mit Chlorblei behandelt, wodurch nach der Gleichung  $\text{PbCl} + \text{Zn} = \text{Pb} + \text{ZnCl}$  alles Zink der Legirung durch Blei ersetzt wird. Die edlen Metalle bleiben nach der Cupellation der Bleilegirung zurück. — Zu La Pise in Frankreich wird das Zink in einer siebartig durchlöcherten Büchse in das geschmolzene Blei eingeführt und die wie oben erhaltene, durch Liquefaction angereicherte Legirung zur Verflüchtigung des Zinks geglüht und schließlich cupellirt. Nach einem dritten, von Cordurié herrührenden, zu Havre angewandten Verfahren wird der Zinkgehalt des entsilberten Blei's und der der Zink-Blei-Silberlegirung durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf in der Glühhitze entfernt. Eisen, Zink und selbst ein Theil des Antimons werden hierdurch unter Entwicklung von Wasserstoff oxydirt, das Blei dagegen

(1) Ann. min. [6] XIII, 825. — (2) Jahresber. f. 1852, 764.

nur wenig angegriffen. Die gebildeten Oxyde werden aus-  
gewaschen und durch Schlämmen in Zinkoxyd und (un-  
reines) Bleioxyd geschieden. — Auch über die Anwendung  
dieses Entailberungsverfahrens auf den Oberharzer Hütten  
liegt eine Mittheilung vor (1). Zur Entzinkung des Arm-  
blei's wird dasselbe dort auf 154 Centner mit  $1\frac{1}{2}$  Centner  
Staßfurter Kalisalz und  $1\frac{1}{2}$  Centner schwefels. Blei ver-  
setzt, damit 24 Stunden unter Umrühren mit Holz in  
schwacher Glühhitze geschmolzen (wobei sich zuerst Chlor-  
blei bildet und dieses dann das Zink in Chlorzink ver-  
wandelt) und das von der Schlacke getrennte, noch antimon-  
haltige Metall im Treibofen affinirt.

Scheidung  
des Silbers  
aus Werkblei.

G. H. Mann (2) beschreibt die Wiedergewinnung des  
Quecksilbers aus den Rückständen der amerikanischen  
Amalgamation.

Quecksilber.

Um Zinnstein von beigemischtem Wolfram zu scheiden,  
glüht R. Oxland (3) das gepochte Erz mit der zur Bil-  
dung von wolframs. Natron erforderlichen Menge von  
kohlens. Natron in einem Flammenofen mit eiserner Sohle  
in einer oxydirenden Flamme und trägt das noch heiße  
Product zur Auslaugung in Wasser ein. Zinns. Natron  
soll dabei nicht entstehen. Das kohlens. Natron kann,  
unter Zusatz von Kohlenstaub und bei Anwendung einer  
reducirenden Flamme, durch schwefels. Natron ersetzt wer-  
den; zuletzt wird dann zur Verjagung des Schwefels Oxy-  
dationsfeuer gegeben.

Zinn.

Zur Gewinnung des Wismuths wird nach Wagner (4)  
in Joachimsthal gegenwärtig das (3 bis 25 pC. Wismuth,  
 $\frac{1}{2}$  bis 7 pC. Blei,  $\frac{1}{2}$  bis  $2\frac{1}{2}$  pC. Kobalt,  $\frac{3}{4}$  bis 5 pC.  
Nickel, ferner Uran, Arsen, Schwefel, Eisen, Silber, Kalk,

Wismuth.

(1) Aus Berg- und hüttenmännische Zeitung 1868, Nr. 20 in Dingl.  
pol. J. CLXXXIX, 232. — (2) Aus Scientific American 1868, Juli, 20  
in Dingl. pol. J. CX, 251; Bull. soc. chim. [2] XI, 94. — (3) Chem.  
News XVIII, 205, 251; Dingl. pol. J. CXCH, 47; Bull. soc. chim. [2]  
XI, 261. — (4) Dingl. pol. J. CX, 73.

**Wismuth.** Thonerde, Magnesia und Kieselsäure enthaltende) Erz im Flammenofen mit Braunkohle geröstet, das Röstproduct mit Soda, Eisendrehspänen und Quarz im Windofen eingeschmolzen, der Regulus von der Speise abgesaigert und die Blei-Wismuthlegirung abgetrieben, wobei zuerst reine, dann braune wismuthhaltige Bleiglätte und später reine Wismuthglätte gebildet wird; das rückständige reine Wismuth wird dann abgegossen. Die wismuthhaltige Glätte wird mit Eisendrehspänen und Flusmitteln reducirt und nochmals derselben Behandlung unterworfen.

**Kupfer.** Ein von Henderson (1) angegebenes Verfahren zur Extraction des Kupfers aus kupferhaltigen Eisenkiesen besteht darin, die Kiese so weit zu rösten, daß der Rückstand höchstens das  $1\frac{1}{2}$  fache vom Gewicht des Kupfers an Schwefel enthält, und diesen Rückstand nun mit 10 bis 20 pC. Chlornatrium zu glühen. Ein Theil des Kupfers geht in flüchtige Verbindungen über, die in einem Condensator gesammelt werden, ein anderer in lösliche, die sich mit Wasser auslaugen lassen. — Zum Gaarmachen des Schwarzkupfers schmilzt Leclerc (2) dasselbe zuerst in einem Flammenofen unter Einspritzen von Wasser (wodurch Eisen, Blei und wenig Kupfer als Oxyde und der Schwefel als Schwefelwasserstoff abgeschieden werden) und hierauf nochmals unter Einführen eines Luftstroms.

**Nickel.** Zur Gewinnung des Nickels aus Rewdanskite (3) empfiehlt R. Hermann (4) das folgende Verfahren. Man erhitzt 1 Th. des fein gepulverten Minerals mit 1 Th. Schwefelsäure, die zuvor mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt wurde, bis zur beginnenden Verdampfung der Schwefelsäure, wiederholt das Erhitzen nach Zusatz von Wasser, wenn die Zersetzung noch nicht vollständig sein

(1) Aus Deutsche Industriezeitung 1868, 156 in Bull. soc. chim. [2] X, 318. — (2) Aus Annales du génie civil 1868, Juli, 536 in Dingl. pol. J. CXG, 74. — (3) Jahresber. f. 1867, 997. — (4) J. pr. Chem. CII, 408.

sollte, verdünnt dann bis zum ursprünglichen Volum, oxydirt den Eisengehalt durch eine Mischung von salpeters. Kali und Chlornatrium, digerirt zur Abscheidung des Eisenoxydes mit überschüssiger Kreide und fällt schliesslich aus dem Filtrat das Nickel durch Schwefelammonium. Das gewaschene Schwefelnickel wird dann geröstet und das Nickeloxydul mit einem Flussmittel reducirt.

Nickel.

D. Forbes (1) veröffentlichte ältere Analysen titanhaltiger norwegischer Eisenerze von der Cristinagrube auf Kragerø (I) und von der Gullaxrudgrube bei Eger (II):

	Fe	O*)	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	S	P	Summe
I.	42,04	16,08	0,14	2,61	2,11	1,88	19,90	15,10	0,19	—	100
II.	38,89	14,84	0,48	1,70	3,55	3,98	28,10	7,10	0,59	0,77	100

\*) aus dem Verlust berechnet.

Beide Erze konnten ihrer Strengflüssigkeit wegen nur mit titanfreien Erzen gattirt eingeschmolzen werden und gaben bei Anwendung eines Zuschlags von Kalk und Quarz Roheisen mit einem geringen, wahrscheinlich nur beigemengten Titangehalt, der bei I 0,03 pC., bei dem sehr schlechten Roheisen II 0,16 pC. betrug.

Gillot (2) hat vorgeschlagen, die Hochofengichtgase (3) durch Exhaustoren in Gasometer zu leiten, um sie im Hochofen selbst als Brennstoff zu verwenden.

(1) Chem. News XVIII, 275; Chem. Centr. 1869, 560; Dingl. pol. J. CXCI, 220. — (2) Compt. rend. LXVI, 233. Durch die Benutzung dieser Gase und die verbesserte Darstellung der Holzkohle (vgl. diesen Bericht bei Brennstoffen) hofft Gillot die Gesteungskosten des Holzkohlenroheisens auf weniger als 60 Francs für die Tonne zu reduciren. — (3) G. Leuchs (J. pr. Chem. CIV, 186; Zeitschr. Chem. 1868, 605; Bull. soc. chim. [2] X, 511) hat den Flugstaub einiger Hochöfen (welcher sich in den zur Ableitung der Gichtgase angebrachten Röhren ansammelt) untersucht und in demselben aufer Sand, Metalloxyden und in Wasser löslichen Salzen auch Jod (in 1000 Th. Staub 0,034 bis 0,146 Th.) aufgefunden. Die löslichen Salze des Staubes der Rosenberger Hütte (bei Sulzbach) bestanden in 100 Th. aus

CaCl	KCl	NH <sub>4</sub> Cl	MgCl	NaCl	FeJ	ZnO, SO <sub>2</sub>	Summe
51,4	26,9	17,7	1,5	0,5	1,09	Spur	99,09.

Eisen, Stahl.

Versuche von H. Caron (1) haben dargethan, daß phosphorhaltigen Eisenerzen durch Einsmelzen mit Fluorcalcium und Kalk ein Theil der Phosphorsäure entzogen werden kann. Eine Mischung von phosphors. Kalk und Fluorcalcium giebt im Graphittiegel bei Stahlschmelzhitze eine homogene Masse, ohne merklich auf die Kohle einzuwirken. Eine in passenden Verhältnissen bereitete Mischung von phosphors. Eisenoxyd, Kalk und Flußspath liefert durch Glühen im Kohlentiegel einen dehnbaren, nur wenig Phosphor enthaltenden Regulus, während phosphors. Kalk in die Schlacke geht. Ersetzt man das Fluorcalcium durch Kieselsäure, so bildet sich Phosphoreisen und kiesels. Kalk. Diefs beweist, daß phosphors. Kalk von Fluorcalcium gelöst wird und in diesem Zustande vor der Einwirkung der Kohle geschützt ist. Bei der Reduction phosphorsäurehaltiger Eisenerze mit einem Zuschlage von Fluorcalcium (statt der Kieselsäure) und Kalk wird der Phosphorgehalt des Eisens demnach zwar verringert; doch ist die Wirkung des Fluorcalciums um so schwächer, je weniger Phosphorsäure das Erz enthält. — Schwefels. und arsens. Salze, sowie Thonerde und ähnliche Substanzen werden durch Fluorcalcium ebenfalls unzersetzt gelöst und in die Schlacke übergeführt.

Richardson schmilzt nach Berichten von V. Day (2) das zu puddelnde Roheisen im Ofen ein und leitet in das geschmolzene Metall mittelst eines hohlen eisernen Rührers einen Strom Gebläseluft von 5 bis 6 Pfund Pressung auf den Quadratzoll. Sobald die Masse teigig geworden ist, wird sie in gewöhnlicher Weise bearbeitet und die Luppen

(1) Compt. rend. LXVI, 744; Instit. 1868, 128; Bull. soc. chim. [2] X, 505; Zeitschr. Chem. 1868, 414; Chem. Centr. 1868, 685; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 472. — (2) Ans Practical Mechanic's Journal 1867, August, 187, November, 229, December, 271; 1868, Februar, 380, September, 178 in Dingl. pol. J. CLXXXVII, 388; CLXXXVIII, 41; CXC, 211.

„zur Schmelzung und Aussaigerung der Phosphorverbindungen“ noch einige Zeit im Ofen gelassen. J. Hargreaves (1) behandelt das Roheisen zur Umwandlung in Stabeisen oder Stahl mit salpeters. Natron und Eisenoxyd oder Braunstein. Der innig gemischte Zuschlag wird befeuchtet auf dem Thonboden des Schmelzgefäßes festgestampft, durch gelindes Erwärmen getrocknet und nun das geschmolzene Roheisen eingegossen, worauf die Einwirkung sogleich unter Aufkochen beginnt und eine schaumige, aus Eisenoxyd und Natronsalzen bestehende Schlacke (2) an die Oberfläche des Metalls steigt; mit dem Aufhören der Gasentwicklung ist die Reaction beendet. Für Stahl besteht nach diesem patentirten Verfahren der Zuschlag aus 9 Pfund salpeters. Natron und 5 Pfund Braunstein auf 1 engl. Centner Roheisen; für Stabeisen aus 12 Pfund salpeters. Natron und 18 Pfund Eisenoxyd. Heaton (3) verfährt in ganz ähnlicher Weise. Das durch Aufgießen des geschmolzenen Roheisens auf das salpeters. Natron (dieses ist mit einer durchlöcherten gußeisernen Platte bedeckt) erhaltene teigige, vollkommen schweißbare und als gutes Schmiedeeisen verwendbare Metall (den sogenannten rohen Stahl) schmilzt Derselbe zur Umwandlung in Stahl in Thontiegeln mit  $2\frac{1}{2}$  bis 3 pC. Spiegeleisen, oder der äquivalenten Menge von Braunstein und etwas Holzkohle ein. — Allen Miller (4), der über Heaton's patentirtes Verfahren berichtet hat, fand für das angewandte Roheisen A, den „rohen Stahl“ B und das ausgewalzte stahlige Eisen C die folgende procentische Zusammensetzung:

- (1) Aus *Mechanic's Magazine* 1868, 30 in *Chem. News* XVII, 20; *Dingl. pol. J.* CLXXXVII, 480, 486; *Bull. soc. chim.* [2] IX, 842. —  
 (2) Diese Schlacke sucht Hargreaves (aus *Mechanic's Magazine* 1868, März, 186 in *Dingl. pol. J.* CLXXXVIII, 192) zur Glasfabrikation oder (durch Auslaugen) zur Gewinnung von Natronsalzen zu verwenden. —  
 (3) Aus *Engineer* 1868, October, 307 in *Dingl. pol. J.* CXC, 465. —  
 (4) Ebendasselbst. Vgl. ferner *Dingl. pol. J.* CXCI, 144.

	C	Si <sup>*)</sup>	S	P	As	Mn	Ca	Na	Fe <sup>**</sup>
A	2,830	2,950	0,113	1,455	0,041	0,518	—	—	92,235
B	1,800	0,266	0,018	0,298	0,039	0,090	0,319	0,144	97,026
C	0,993	0,149	Spur	0,292	0,024	0,088	0,310	Spur	96,144

\*) Mit wenig Titan. \*\*) Aus der Differenz berechnet.

Eisen, Stahl.

Ein mit den vorherstehenden ganz übereinstimmendes Raffinirverfahren wurde später, für die Anwendung eines birnförmigen Schmelzgefäßes, auch H. Bessemer (1) patentirt.

C. W. Siemens (2) beschrieb ein Puddelverfahren, bei welchem der Ofen durch das Generatorgasgebläse erhitzt wird; Henderson Ross (3) einen Puddelofen mit Wasserkühlung.

Nach J. F. Bennett (4) läßt sich dem nach dem Bessemer'schen Verfahren (5) raffinirten Eisen (dem sogenannten Bessemermetall) der Phosphor- und Schwefelgehalt auf die Weise entziehen, daß man in das flüssige entkohlte Metall nach Abstellung des Luftgebläses etwa  $\frac{1}{2}$  Minute lang einen Strom von Kohlensäure einpreßt (wodurch die Temperatur der Masse erheblich sinkt) und dann nochmals das Luftgebläse etwa 15 Minuten lang wirken läßt. Der Schwefel soll hierbei durch die Kohlensäure zu schwefliger Säure, der Phosphor zu verschiedenen Producten oxydirt und die ausgeschiedene Kohle durch das Luftgebläse wieder verbrannt werden. — E. de Billy (6) berichtete über die Entwicklung des Bessemer'schen Raffinirverfahrens und die gegenwärtige Ausdehnung der Anwendung desselben in verschiedenen Ländern.

(1) Aus Practical Mechanic's Journal 1868, August, 143 in Dingl. pol. J. CXG, 32. — (2) Aus Engineer 1868, 157 in Dingl. pol. J. CXG, 203. — (3) Aus Practical Mechanic's Journal 1868, August, 147 in Dingl. pol. J. CXG, 102. — (4) Aus Scientific American 1868, 243 in Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 479. — (5) Jahresber. f. 1856, 785. — (6) Ann. min. [6] XIV, 17.

Ueber E. Martin's Verfahren (1) zur Darstellung <sup>Eisen, Stahl.</sup> von Gußstahl (Zusammenschmelzen von Roheisen und Stabeisen unter Zusatz oxydirender Zuschläge auf der Sohle eines Flammenofens, der durch einen Siemens'schen Regenerator erhitzt wird) wurden Mittheilungen gemacht von H. Matthieu (2), P. v. Tunner (3), F. Kohn (4), F. Kupelwieser (5) und V. Day (6). C. Schinz (7) findet den Siemens'schen Gasofen zu dieser Anwendung unvortheilhaft (8). J. Gjers (9) beschrieb ein ähnliches Verfahren zur Fabrikation von Gußstahl und homogenem Stabeisen; C. W. Siemens (10) ein solches zur Erzeugung von Gußstahl durch Einschmelzen von Eisenerzen (Rotheisenstein und Spatheisen) mit Kohle im Generatorgasgebläse, Zusatz von Roheisen oder oxydirenden Agentien, je nachdem die Beschaffenheit des erhaltenen Metalls dies erfordert, und schliesslich von 5 bis 8 pC. manganreichem Spiegeleisen. A. Galy-Cazalat (11) machte Mittheilung über die Verdichtung von Gußstahl (-Kanonen) durch Einwirkung eines starken Drucks auf das geschmolzene Metall.

Nach Rammelsberg (12) kann das aus Kryolith <sup>Aluminium.</sup>

(1) Jahresber. f. 1865, 764. — (2) Aus Armengaud's Génie industriel 1868, Februar, 71 in Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 46. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 49. — (4) Aus Practical Mechanic's Journal 1868, October, 217 in Dingl. pol. J. CXC, 445. — (5) Aus österr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen Nr. 26 in Dingl. pol. J. CXC, 104. — (6) Aus Practical Mechanic's Journal 1867, November, 235 in Dingl. pol. J. CLXXXVII, 226. Auch über Bérard's Verfahren (Jahresber. f. 1865, 764) hat V. Day hier einige Angaben gemacht. — (7) Dingl. pol. J. CXC, 455. — (8) Einen besonderen Ofen zum Schmelzen von Gußstahl (aus Roheisen und Stabeisen) beschrieb F. Ellershausen, aus Practical Mechanic's Journal 1868, October, 206 in Dingl. pol. J. CXC, 392. — (9) Aus Mechanic's Magazine 1868, August, 129 in Dingl. pol. J. CXC, 110. — (10) Chem. Soc. J. [2] VI, 279; aus Engineer 1868, Juli, 80 in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 227. — (11) Compt. rend. LXVI, 489. — (12) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 222; Dingl. pol. J. CXCI, 58.



**Aluminium.** mittelst Natrium im Porcellantiegel dargestellte Aluminium bis über 13 pC. Silicium enthalten, von welchem ein Theil bei der Auflösung in Salzsäure als Siliciumwasserstoff entweicht und ein anderer in Lösung geht, der bei weitem gröfsere aber als schwarzes Pulver im Rückstand bleibt. Beispielsweise betrug bei einem Versuch das Silicium :

im Rückstand	in der Lösung	im entweichenden Gas
9,55	0,17	0,74 pC.

Gleichwohl zeigt solches Aluminium rein silberweisse Schnitt- und Bruchflächen. Rammelsberg nimmt an, dafs sich das Silicium gegen Aluminium ähnlich wie Kohlenstoff gegen Roheisen verhält und dafs nur der in Lösung gehende oder als Siliciumwasserstoff entweichende Theil desselben verbunden, der sich abscheidende aber blofs beigemischt war.

**Silber-  
münzen.**

Nach A. D. van Riemsdyk (1) ist die äufserste Schicht der Silbermünzen etwas ärmer an Silber als der Kern oder die Münze im Ganzen genommen. Nach Versuchen, die Er über den Grund dieser Erscheinung angestellt hat, beruht dieselbe auf einem Gehalt an Sauerstoff, der während des öfteren zum Laminiren nothwendigen Anwärmens der Silberzaine aufgenommen wird und zum Theil im Silber gelöst, zum Theil in der Form von Kupferoxyd vorhanden sein kann. Findet das Weifssieden durch längeres Erhitzen der Münzstücke in verdünnter Schwefelsäure statt, so wird das Kupferoxyd ziemlich vollständig gelöst; wird es durch Ablöschen der glühenden Stücke in kalter verdünnter Schwefelsäure bewerkstelligt, so bleibt ein erheblicher Antheil des Kupferoxyds zurück. Münzen, die nach dem ersten Verfahren behandelt sind, enthalten daher nur wenig, zum gröfsten Theil im Silber gelösten Sauerstoff (0,06 bis höchstens 0,3 pro mille), solche die nach dem zweiten behandelt wurden, über 0,3 bis 0,7 pro mille, entsprechend 1,4 bis 3,4 pro mille Kupferoxyd. Die

(1) Arch. néerlandaises des sciences exactes et naturelles III, 347.

letzteren färben sich beim Betupfen mit kalter Salpetersäure durch Bloßlegung des Kupferoxyds schwarz, die ersteren nicht. Durch Glühen in Kohlenpulver, sowie im Wasserstoffstrom geben sie diesen Sauerstoff ab. In den meisten Silbermünzen fand Riemsdyk auch Spuren von Schwefel, welcher durch Glühen im Wasserstoffstrom entweicht, aber kein Chlor. — Derselbe bespricht ferner die muthmaßliche Quelle der Silberverluste in den Münzstätten. Die Verflüchtigung des Silbers und der Kupfersilberlegierung erfolgt erst bei Temperaturen (über 1330°), welche bei der Herstellung der Münzen nicht erreicht werden.

Silbermünzen.

F. A. Abel (1) untersuchte die Legierung einer der großen unter Mahomet II. (1464) gegossenen Kanonen. Dieselbe (2) besteht aus zwei zusammengeschraubten Gußstücken, hat im Ganzen ein Gewicht von über 374 Centnern und ist oberflächlich stark oxydirt. Der Guß ist ungleichförmig und theilweise porös. Die Analyse ergab für verschiedene Portionen vom unteren Ende der Gußstücke (I), vom oberen Ende eines Gußstücks (II), von der Mündung (III) :

Kupferlegierungen.

	I			II			III
	a	b	c	d	e	f	g
Cu	92,00	89,58	91,22	90,57	93,70	94,22	95,20
Sn	7,96	10,15	8,49	9,75	6,23	5,60	4,71.

Eine dem Gold in Farbe und Dehnbarkeit ähnliche, als „künstliches Gold“ in den Handel gebrachte Legierung (3) besteht aus 100 Th. Kupfer und 17 Th. Zinn.

(1) Chem. News XVIII, 111; Bull. soc. chim. [2] XI, 183. —  
 (2) Bisher in einem der Dardanellenschlösser aufgestellt, kam sie durch Geschenk des Sultans in den Besitz der brittischen Regierung. Sie trägt die Inschriften : 1) Hilf, Gott, dem Sultan Mahomet Khan, Sohn von Murat. 2) Gegossen von Minver Ali, im Monat Rejeb. 3) Im Jahre 868. — (3) Aus Engineer in Dingl. pol. J. CLXXXVII, 482. Zur Darstellung derselben werden 100 Th. Kupfer im Tiegel geschmolzen, hierauf nach und nach eine Mischung von 6 Th. Magnesia, 9 Th. Wein-

Kupfer-  
legierungen.

E. Reichardt (1) fand die Bronze einer von P. Vischer gegossenen Bildsäule, vom spec. Gew. 8,47, bestehend aus :

Cu	Zn	Pb	Fe	Ni	Mn	Summe
80,069	16,609	1,141	0,978	0,834	0,151	99,60.

M. Hebbberling (2) analysirte die Legirung der (geprägten) bayerischen Felddienstzeichen vom Jahre 1866 (I) und eine zu derselben Anwendung ihrer Sprödigkeit wegen unbrauchbar gefundene Legirung (II) mit folgendem Resultat :

	Cu	Zn	Pb	Sn	Summe
I	84,16	10,59	2,56	2,65	99,96
II	80,07	14,45	2,49	2,88	99,89.

Um die Veränderungen vorher zu bestimmen, welche die Metallbeschläge der Seeschiffe im Meerwasser erfahren, taucht A. Bobierre (3) eine Platte der zu prüfenden Legirung als positiven Pol eines constanten galvanischen Elementes und ein Kupferblech als negativen Pol in eine Lösung von schwefels. Kupferoxyd. Nach etwa 12 Stunden zeigt sich die Legirung in ganz ähnlicher Weise corrodirt (gleichförmig abgenutzt oder löcherig zerfressen, je nachdem sie homogen ist oder nicht), wie nach langem Contact mit Meerwasser. Deutlicher tritt die Erscheinung hervor, wenn man über das aus dem Bad genommene, abgebürstete und gewaschene Metall einige Secunden Salpetersäure fließen läßt und dann wieder sorgfältig abwascht.

Amalgamirung des  
Meeres.

Nach H. Reinsch (4) gelingt die Amalgamirung des

stein, 3,6 Th. Salmiak und 1,6 Th. Aetzkalk und zuletzt das Zinn eingetragen. — (1) Arch. Pharm. [2] CXXXV, 14; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 138; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 243. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 439. — (3) Compt. rend. LXVI, 803; Ann. chim. phys. [4] XV, 131; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 225. — (4) N. Jahrb. Pharm. XXX, 213; Chem. Centr. 1869, 719; Bull. soc. chim. [2] XII, 163.

Eisens leicht, wenn man das mit Salpetersäure gereinigte Metall zuerst in eine verdünnte, mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Kupfervitriol und hierauf, nach dem Abreiben des Kupferüberzuges und Waschen, in angesäuerte Quecksilberchloridlösung taucht. Die gut haftende Quecksilberschichte wird mit Ammoniakflüssigkeit gewaschen.

Zur matten Vergoldung, die galvanisch nicht erhalten werden kann, überzieht Masselotte (1) die bereits galvanisch vergoldeten Gegenstände galvanisch mit einem Goldamalgam (mittelst einer Lösung von Cyangold und Cyanquecksilber in Cyankalium), glüht sie aus und unterwirft sie dann dem gewöhnlichen, bei der Quecksilbervergoldung üblichen Mattirungsverfahren.

Metallüber-  
züge.

W. Grüne (2) beschrieb ein Verfahren, nach welchem sich die photographisch erzeugten Silberbilder auf beliebige Gegenstände übertragen lassen. Er machte ferner Mittheilung darüber, wie das Silber solcher Bilder (indem man dieselben mit Metallchloriden behandelt) ohne Schädigung der Zeichnung durch andere Metalle ersetzt werden kann und zu welchen technischen Anwendungen sich dieses Verhalten eignet.

C. Stölzel (3) und P. Weiskopf (4) gaben Vor-

(1) Nach einem Bericht von Barral aus Bull. de la soc. d'encouragement 1868, März, 129 in Bull. soc. chim. [2] X, 166; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 64. — Nach einem Berichte von Debray (aus Bull. de la soc. d'encouragement, April 1868, 201 in Bull. soc. chim. [2] X, 261; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 419; CLXXXIX, 314) giebt Héliouis dem galvanisch zu vergoldenden Kupferdraht, um ihn haltbarer zu machen, eine dünnen Ueberzug von Platin. Ein Kupferstab wird zu diesem Zweck gewaltsam in einen erhitzten Platinring eingetrieben und das Ganze nach dem Erkalten ausgezogen. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 54; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 283. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 339; Bull. soc. chim. [2] X, 319. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 180; Bull. soc. chim. [2] XI, 426. Den verkupferten Gegenständen läßt sich nach Weiskopf durch Betupfen mit einer Lösung von 4 Th. Salmiak, 1 Th. Oxalsäure und 1 Th. Essigsäure in 30 Th. Wasser das Ansehen antiker Bronze geben.

Metalüberzüge.

schriften zum Verkupfern von Gufseisen, Stahl und Stabeisen; R. Böttger (1) eine solche, um Zinkblech für Bedachung mit einem schützenden schwarzen Kupferüberzug zu versehen.

Zur Verzinnung von Kupfer und Messing wendet Hiller (2) eine alkalische Lösung von Zinnoxidul an (1 Th. Zinnsalz, 2 Th. Kalihydrat, in wenig Wasser gelöst und 10 Th. Wasser), in welche eine durchlöchernte Zinnplatte eingelegt wird (3). C. Stölzel (4) beschrieb ein Verfahren zum Körnigbeizen des Messingblechs und R. Böttger (5) ein solches zum Bronziren. Ueber die Erzeugung dauerhafter farbiger und glänzender Ueberzüge auf Metallen berichtete C. Puscher (6).

Galvanoplastik.

Nach E. Klein (7) ist es für die Erzeugung gleichförmiger und dichter galvanischer Eisenniederschläge wesentlich, die Bildung von freier Säure im Bade zu vermeiden, die bei Anwendung eines Eisenbleches als Anode nach einiger Zeit immer auftritt. Klein benutzt als Bäder concentrirte möglichst neutrale Lösungen von schwefels. Eisenoxydulammoniak, oder Mischungen äquivalenter Mengen von

- (1) Dingl. pol. J. CXCH, 424; J. pr. Chem. CVII, 46. — (2) Dingl. pol. J. CXG, 494; Bull. soc. chim. [2] XII, 77. — (3) J. D. Grüneberg und S. H. Gilbert (aus Scientific American, Mai 1868, 289 in Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 482) bewerkstelligen die Verzinnung von Eisen, Kupfer und Zink durch dünne Folie von Zinn oder Zinnlegirungen, die auf das Metallblech aufgepreßt wird. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 411. — (5) J. pr. Chem. CVII, 49. Die Gegenstände werden mit Wasserglaslösung bestrichen und dann mit Bronzepulver bestäubt. — (6) Dingl. pol. J. CXG, 421; Bull. soc. chim. [2] XII, 69. Die erwärmten Metalle werden in eine zum Sieden erhitzte Lösung getaucht, welche durch Mischen von 45 Grm. unterschweflgs. Natron, gelöst in 1 Pfund Wasser und 15 Grm. essigs. Bleioxid oder -Kupferoxyd, ebenfalls in 1 Pfund Wasser gelöst, erhalten wird. Die erzeugten Farben sind nach der Dauer des Contactes (der Dicke der Schicht von Schwefelblei oder Schwefelkupfer) verschieden. — (7) Aus Bull. de la soc. d'encouragement 1868, Mai, 286 in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 483; Instit. 1869, 93; Bull. soc. chim. [2] XI, 428.

schwefels. Eisenoxydul und schwefels. Ammoniak (oder Chlorammonium), in welche ein mit Kupfer verbundenes Eisenblech von etwa der achtfachen Gröfse der Kupferkathode als Anode eingetaucht wird. Er erhielt so, bei Anwendung eines durch vier Meidinger'sche Elemente gelieferten, zuerst stärkeren, dann schwächeren Stromes dichte gleichförmige mattgraue, der Kathode vollkommen adhärirende Niederschläge, welche aus dem Bade genommen die Härte des Stahls haben und sehr spröde sind, durch Erhitzen zum Dunkelrothglühen aber weicher werden und nach stärkerem Erhitzen sich wie weicher Stahl strecken und graviren lassen. — Nach Beobachtungen von H. Jacobi (1) wird derselbe Erfolg auch erreicht, wenn man die Eisenanode statt mit Kupfer, mit Retortenköhle verbindet. F. Varrentrapp (2), welcher die bei der galvanischen Fällung des Eisens zu beachtenden Cautelen ausführlich beschreibt, setzt das als Anode dienende Eisenblech mit einer ebenfalls in das Bad eingetauchten Rolle von Eisendraht in leitende Verbindung. Eine Lösung von 4 Th. schwefels. Eisenoxydul, 3 Th. Salmiak und 30 Th. Wasser fand Er als Bad zweckmäfsig; ohne Zusatz von Salmiak erfolgt die Fällung zwar ebenfalls, aber langsamer. Das galvanisch gefällte Eisen schliesst sich genau den feinsten Schraffirungen der Matrize an. Dünne Ueberzüge, wie die der verstärkten Platten für Kupferdruck, bleiben auch auf der Rückseite spiegelnd; bei gröfserer Dicke werden sie matt und seideglänzend. Rein gewaschen und in der Wärme getrocknet erhält sich der galvanische Eisenniederschlag unverändert; durch Säuren wird er in der Kälte nur sehr langsam angegriffen. — Stammer (3) hat

Galvanoplastic.

(1) Aus Bull. de la soc. d'encouragement 1868, Mai, 286 in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 480; Instit. 1869, 93; N. Petersb. Acad. Bull. XIII, 41. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXVII, 152; Zeitschr. Chem. 1868, 733. — (3) Dingl. pol. J. CXG, 116, 256.

ältere Versuche über die galvanische Fällung des reinen Eisens beschrieben (1).

Metall-  
de, Säuren,  
Alkalien,  
Salze.  
Sauerstoff.

Montmagnon und De Laire (2) haben auf die ungleiche Absorbirbarkeit des Sauerstoffs und Stickstoffs durch Salzlösungen (von phosphors. oder kohlens. Natron), Blut und besonders durch frisch geglühte Holzkohle ein (patentirtes) Verfahren zur Gewinnung des Sauerstoffs gegründet. 100 Liter Holzkohle nehmen 925 Liter Sauerstoff und 705 Liter Stickstoff auf, wovon sie mit Wasser benetzt 350 Liter Sauerstoff und 650 Liter Stickstoff abgeben, so daß 575 Liter Sauerstoff und 55 Liter Stickstoff zurückbleiben, die mittelst der Luftpumpe extrahirt werden können. Durch Wiederholung derselben Behandlung mit diesem Gasgemenge gelingt es, den Sauerstoff nahezu rein zu erhalten.

Wasserstoff.

Tessié du Mothay und Maréchal (3) erhitzen zur technischen Darstellung des Wasserstoffs ein Gemenge von Alkalihydrat (oder das Hydrat einer alkalischen Erde) und Kohle zum Rothglühen und leiten die entwickelte Mischung von Wasserstoff und Kohlensäure zur Absorption der letzteren über ein geeignetes kohlens. Salz. Zu demselben Zweck schlagen Sie ferner vor, die Dämpfe von Kohlenwasserstoffen über rothglühenden Kalk zu leiten.

(1) Zu größeren Formen für galvanoplastische Abdrücke wendet Knefs (aus deutsche Industriezeitung 1868, 8 in Bull. soc. chim. [2] IX, 416) eine aus 6 Th. weißem Wachs, 2 Th. Asphalt, 2 Th. Stearin und 1 Th. Talg zusammengeschmolzene, mit etwas feinpulverigem Gyps versetzte und mit Kienrufs geschwärzte Mischung an, die im halb erkalteten Zustande auf das mit Oel eingeriebene Modell aufgegossen wird. — (2) Bull. soc. chim. [2] XI, 261. — (3) Bull. soc. chim. [2] IX, 334.

Die mehrfach beschriebene Zersetzung von Wasserdampf durch Kohle (1) ist nach Denselben wegen des enormen Aufwandes an Brennmaterial und der raschen Zerstörung der Retorten als technische Methode nicht geeignet.

Aubertin und Boblique (2) wurde die Fabrikation des Phosphors durch heftiges Glühen von phosphors. Kalk (Apatit, gebrannte Knochen) mit  $\frac{1}{4}$  Kohle und 2 Th. Kieselsäure patentirt (3). Phosphor.

Rosenstiehl (4) und E. Kopp (5) haben, der Letztere im Anschluß an Seine frühere Mittheilung (6), eingehende Beschreibungen des verbesserten Verfahrens gegeben, nach welchem gegenwärtig zu Dieuze die Sodarückstände und die Rückstände von der Chlorbereitung verarbeitet werden. Das Eigenthümliche desselben besteht darin, die Oxydation der Sodarückstände an der Luft durch Zusatz von Schwefeleisen oder Schwefelmangan zu beschleunigen, dieselbe in zwei Phasen erfolgen zu lassen und den Schwefelgehalt der gebildeten löslichen Producte mittelst der Manganlösung abzuscheiden. Die Ausführung geschieht in folgender Weise. 1) Ein bestimmter Theil der aus den Auslaugekästen kommenden Sodarückstände wird in einem Bassin mit so viel von der neutralisirten Lösung der Chlorrückstände (s. u.) gemischt, daß der ganze Eisen- und ein kleiner Theil des Mangangehaltes derselben gefällt wird. Man läßt die reine Manganlösung abfließen, mischt den mit den Schwefelmetallen imprägnirten Rückstand mit dem übrigen und setzt die Mischung in prismatischen Haufen der Luft aus. Die erste, nach einigen Tagen Schwefel-  
Gewinnung  
aus Soda-  
rückständen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 900. — (2) Bull. soc. chim. [2] IX, 335. — (3) Vgl. Wöhler's Beobachtungen über diese Zersetzung in L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., I, 556. — (4) Bull. soc. chim. [2] IX, 339; Dingl. pol. J. CXCI, 464. — (5) In seiner Schrift: La dénaturation et l'utilisation des résidus de la fabrication de la soude et du chlorure de chaux. Paris 1868. — Vgl. ferner über denselben Gegenstand Dingl. pol. J. CXCI, 304. — (6) Jahresber. f. 1865, 779.



Schwefel.  
Gewinnung  
aus Soda-  
rückständen.

vorgenommene Auslaugung liefert eine dunkelgelbe, hauptsächlich Mehrfach-Schwefelcalcium enthaltende Flüssigkeit; bei der zweiten, die nach einem gleichen Zeitintervall erfolgt, geht vorwiegend unterschweflgs. Kalk in Lösung; der unlösliche Antheil besteht aus Kalk, schwefels. Kalk und Metalloxyden. — 2) Die von der Chlorbereitung stammende saure Manganlösung wird mit einer Mischung dieser beiden Auslaugeflüssigkeiten versetzt, in einem solchen Verhältniß, daß die Lösung des unterschweflgs. Kalks vorwiegt und daher kein Schwefelwasserstoff frei wird, und so lange, bis der abgeschiedene Schwefel sich durch Beimischung von Schwefeleisen graulich färbt; der gefällte Schwefel wird dann gesammelt, gewaschen und ausgepreßt. — 3) Aus der neutralisirten Manganlösung wird der Eisengehalt nach 1) abgeschieden und die eisenfreie Flüssigkeit dann mit der gelben Lauge gefällt. Der aus etwa 55 pC. Schwefelmangan und 40 pC. Schwefel bestehende Niederschlag wird von der nicht weiter verwendbaren Flüssigkeit getrennt, gewaschen, auf heißen Platten getrocknet und zur Erzeugung von schwefliger Säure verbrannt. Für den hierbei bleibenden Rückstand, der durchschnittlich 44,5 pC. schwefels. Manganoxydul, 18,9 pC. Mangansuperoxyd und 36,6 pC. Manganoxydul enthält, giebt Kopp verschiedene Verwendungen an. Derselbe empfiehlt ferner, die gelbe Lauge der Sodarückstände zur Absorption der letzten Antheile von Salzsäure, welche bei der Darstellung des Sulfates der Condensation entgangen sind, zu benutzen. Bezüglich der von Ihm für den Verlauf des Oxydationsprocesses gegebenen Gleichungen (nach welchen auch ein Calciumoxysulfuret entstehen soll) verweisen wir auf die Abhandlung.

Ein anderes, von M. Schaffner (1) beschriebenes

(1) Aus Abhandlungen der physikalisch-medicinischen Gesellschaft zu Würzburg in J. pr. Chem. CVI, 82; Zeitschr. Chem. 1869, 566; Chem. Centr. 1869, 491; Dingl. pol. J. CXCH, 308.

Schwefel.  
Gewinnung  
aus Soda-  
rückständen.

**Verfahren** kommt gegenwärtig in deutschen Fabriken zur Anwendung. Die Sodarückstände werden zuerst in Haufen an der Luft oxydirt, bis sie im Innern gelbgrün geworden sind (hierzu werden einige Wochen erfordert), dann zerkleinert, mit Wasser ausgelaugt und in den Auslaugegefäßen selbst durch die nicht zu heißen Gase eines Kamins, die mittelst eines Ventilators eingetrieben werden, weiter oxydirt. Nach 10 bis 12 Stunden wird abermals ausgelaugt und dieselbe Behandlung, wenn nöthig, noch mehrere Male wiederholt. Die Auszüge, welche die oben angegebene Beschaffenheit haben, werden vereinigt, und die Mischung, die ungefähr gleiche Mengen der Metalle als Sulfuret und Hyposulfit enthalten soll, nach und nach in zwei Gefäße vertheilt, die unter sich so verbunden sind, daß die in dem einen derselben entwickelten Gase in das andere eingeleitet werden können. Man zersetzt nun den Inhalt des ersten Gefäßes mit möglichst schwefelsäurefreier Salzsäure und leitet den entwickelten Schwefelwasserstoff und die schweflige Säure vollständig (zuletzt durch Erhitzen mittelst eines Dampfstroms) in das zweite, in welchem die schweflige Säure gebunden wird, während der Schwefelwasserstoff theilweise in die Luft entweicht; das erste Gefäß wird dann entleert, mit frischer Lauge beschickt und der Inhalt des zweiten zersetzt, aus welchem nun, wie auch bei allen folgenden Zersetzungen, nur noch schweflige Säure in das andere Gefäß tritt. Man fährt in dieser Weise bis zur Aufarbeitung der Lauge fort. Der abgeschiedene, gut filtrirbare, aber noch Gyps und Chlorcalcium enthaltende Schwefel wird nicht gewaschen, sondern zur Reinigung in einem geschlossenen Cylinder mit Wasser und etwas Kalkmilch durch Einleiten von Dampf bis zu einem Ueberdruck von  $1\frac{3}{4}$  Atmosphären geschmolzen; ein etwaiger Arsengehalt bleibt auf diese Weise gelöst. Wendet man zur Zersetzung statt der Salzsäure rohe Manganlösung an, so muß der Gehalt derselben an Eisenchlorid (der Verlust an schwefliger Säure veranlassen würde) vorläufig reducirt

Schwefel.  
Gewinnung  
aus Soda-  
rückständen.

werden. Nach Schaffner liefert dieses Verfahren 60 bis 65 pC. des in den Rückständen enthaltenen Schwefels in reinem Zustande. — L. Mond (1) hat das vor ihm herrührende Verfahren (2) (welches nur auf die porösen Rückstände der englischen Fabriken anwendbar zu sein scheint) nochmals ohne wesentliche Aenderung beschrieben und E. Kopp (3) eine Kritik desselben gegeben (4).

(1) Chem. News XVIII, 157; Dingl. pol. J. CXCI, 373. — (2) Jahresber. f. 1867, 901. — (3) In der S. 923 angeführten Schrift. — (4) A. Scheurer-Kestner bespricht in einer theilweise auf Privatmittheilungen beruhenden historischen Notiz (Bull. de la société industrielle de Mulhouse, Février 1868; Bull. soc. chim. [2] IX, 419) die Methoden zur Verarbeitung der Sodarückstände und den Antheil, welchen verschiedene Chemiker an der Entwicklung derselben genommen haben. Die bis zum Jahre 1855 gemachten Vorschläge gingen darauf hinaus, die Rückstände zur Darstellung unterschwefliger Salze zu verwerthen oder daraus Schwefelwasserstoff zu entwickeln und aus diesem den Schwefel abzuscheiden oder schweflige Säure darzustellen. Drei Punkte blieben noch zu erledigen. 1) Oxydation der Rückstände durch Luft in der Weise, daß das lösliche Oxydationsproduct durch Säuren ohne Gasentwicklung zersetzt wird und nur 1 Aeq. Säure zur Abscheidung mehrerer Aequivalente Schwefel erfordert. 2) Anwendung der rohen Manganlösung (Chlorrückstände) an Stelle von Salzsäure. 3) Die Extraction des reinen geschmolzenen Schwefels. Das erste Problem wurde sowohl durch Guckelberger, als durch Schaffner gelöst. Guckelberger begann im Jahr 1858 Versuche, welche L. Mond 1859 bis 1861 unter seiner Leitung fortsetzte und die den Zweck hatten, diejenige Dauer der Oxydation für dünne Schichten zu ermitteln, welche das Maximum an unterschwefliger Salzen liefert. Die Menge des in der Form von unterschwefliger Säure vorhandenen Schwefels betrug bei diesen Versuchen:

	nach	nach	nach	nach
für 100 Theile	14 Tagen	4 Wochen	6 Wochen	10 Wochen
des feuchten Rückstandes	2,5	4,5	1,0	0,0 Th.
„ trockenen „	2,6	4,0	12,0	1,0 „

Guckelberger fand alsdann, daß die Oxydation leichter und unter Wärmeentwicklung erfolgt, wenn die Rückstände in größeren Haufen der Luft dargeboten werden und daß sich alsdann auch die rasche weitere Oxydation der Calciumsulfurete vermeiden läßt. Er erhielt so (1862) Lösungen, welche mit Säuren eine Abscheidung von Schwefel ohne Gas-

F. Kuhlmann (1) machte Mittheilung über die Gewinnung des Schwefels in Sicilien. — M. Hatscheck (2) beschrieb einen Apparat zur Darstellung der wässerigen schwefligen Säure in großem Maßstabe (zur Spiritusfabrikation).

Schwefel,  
schweflige  
Säure.

Nach Versuchen von Fortmann, über welche Knapp (3) berichtet, wird bei dem Rösten der Schwefelkiese (4) der größte ( $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{4}{5}$  der ganzen Menge betragende) Theil des Schwefels nicht in schweflige Säure, sondern in wasserfreie Schwefelsäure verwandelt. Da die letztere schon im ersten Moment der Entzündung der Kiese (in der Form schwierig verdichtbarer und absorbirbarer Nebel) auftritt, so kann ihre Bildung weder auf der Zer-

Schwefel-  
säuren-  
hydrid als  
Röstproduct.

entwicklung gaben, stellte jedoch erst 1864 den regenerirten Schwefel fabrikmäßig dar. Die von ihm aufgefunden Thatsache wurde sowohl Mond als Anderen mitgetheilt. Mond's erstes Patent (Oxydation in dünnen Lagen) datirt vom December 1861, das zweite für das jetzige Verfahren von 1863. Schaffner begann Seine Versuche 1859 und erhielt 1860 unreinen, mit vielem Gyps gemengten Schwefel in großem Maßstabe; 1862 gelang ihm die Reindarstellung in der angegebenen Weise. Die Anwendung der Manganlösung statt der Salzsäure wurde schon 1860 von Townsend und Walker versucht, aber erst durch Hofmann und Kopp ausgebildet. — (1) Ann. chim. phys. [4] XV, 143. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 246; Chem. Centr. 1868, 990. — (3) Aus Mittheilungen für den Gewerbeverein des Herzogthums Braunschweig, 1867 in Dingl. pol. J. CLXXXVII, 155; Chem. Centr. 1868, 1016; Chem. News XVII, 185; Bull. soc. chim. [2] X, 64, mit Bemerkungen von E. Kopp. — (4) Scheurer-Kestner und Rosenstiehl machen (Bull. soc. chim. [2] IX, 43; Chem. Centr. 1868, 1015) darauf aufmerksam, daß bei der Röstung des Schwefelkieses, sobald die Hälfte des Schwefels verbrannt ist, das rückständige Einfach-Schwefeleisen sehr leicht zu einer schwer verbrennlichen Masse zusammenschmilzt. — T. L. Phipson (Chem. News XVIII, 29) hat die Rückstände von der Verbrennung norwegischer Schwefelkiese analysirt und in denselben, neben Eisenoxyd, Eisenoxydul, freiem Schwefel (2,60 pC.), Gangart, Kalk u. a., Spuren von Thallium und Indium, kleine Mengen von Cadmium, Antimon, Kobalt und Nickel und etwas größere von Mangan (1,8 pC.  $Mn_2O_4$ ), Blei (1,87 pC.  $PbO$ ), Kupfer (2,86 pC.  $CuO$ ) und Zink (5,50 pC.  $ZnO$ ) nachgewiesen.

setzung von schwefels. Eisenoxyd, noch auf der Einwirkung von Eisenoxyd auf eine Mischung von schwefliger Säure und Luft beruhen.

Schwefelkoh-  
lenstoff.

Ein von Millon herrührendes Verfahren zur Reinigung des Schwefelkohlenstoffs (welcher zur Extraction riechender Pflanzenbestandtheile bestimmt ist) besteht nach A. Commaile (1) darin, das gewaschene käufliche Präparat 24 Stunden mit Aetzkalk in Berührung zu lassen, mit demselben zu destilliren und das Destillat über Kupferspähen, die an der Luft geglüht und durch Wasserstoff wieder reducirt wurden, aufzubewahren. Das so gereinigte Product soll einen schwachen Chloroformgeruch besitzen. Wittstein (2) konnte jedoch bei Anwendung dieses Verfahrens keine Aenderung im Geruch des Schwefelkohlenstoffs wahrnehmen.

Salzsäure.

E. Kopp (3) und G. Lunge (4) beschrieben zweckmäßige Einrichtungen zur Condensation der Salzsäure in Sodafabriken. — Zur Darstellung von concentrirter reiner Salzsäure in großem Maßstabe läßt P. W. Hofmann (5) Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,848 in rohe Salzsäure fließen und leitet das sich sehr regelmäsig entwickelnde Gas nach dem Waschen in Wasser. Die Gasentwicklung hört erst dann auf, wenn die Schwefelsäure das spec. Gew. 1,566 erreicht hat; dieselbe hält bei dieser Verdünnung 0,32 pC. Salzsäure gelöst und kann entweder concentrirt oder zur Fabrikation von schwefels. Natron benutzt werden.

Kieselfluß-  
säure.

Zur Darstellung der Kieselflußsäure in großem Maßstabe schmilzt Tessié du Mothay (6) ein Gemenge von

(1) J. pharm. [4] VIII, 361. Eine ähnliche Angabe findet sich auch, aus deutscher Industriezeitung 1868, 284 in Bull. soc. chim. [2] X, 317. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 288. — (3) Bull. soc. chim. [2] X, 428. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 290. — (5) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 272; N. Repert. Pharm. XVIII, 117; Dingl. pol. J. CXCI, 241. Vgl. auch Bemerkungen von Rickher N. Jahrb. pr. Pharm. XXXII, 88. — (6) Aus Kunst- und Gewerbeblatt f. Bayern 1867 durch polytechn. Centralbl. 1867, 1271 in Chem. Centr. 1868, 432.

Flussspath, Kieselsäure und Kohle in einem Schachtofen ein und leitet die Gichtgase in Condensatoren, in welchen sie mit Wasser in vielfältige Berührung kommen. 68 pC. des im Flussspath enthaltenen Fluors sollen in der Form von Säure erhalten werden.

P. Audouin (1) machte Mittheilung über die Gewinnung des Ammoniaks aus dem ammoniakalischen Wasser der Leuchtgasfabriken. Ammoniak.

Zur Gewinnung des Chlorkaliums aus den Mutterlaugen der Salinen empfiehlt Merle (2), dieselben, bis zu 55° B. (1,616 spec. Gew.) verdampft, während des Sommers der freiwilligen Verdunstung zu überlassen und das ausgeschiedene sogenannte Sommersalz, ein Gemenge von Chlorkalium, -magnesium und -natrium, schwefels. Kali und -Magnesia mit einer kochenden Lösung von Chlormagnesium zu behandeln, wodurch alles Kali als Chlormagnesiumdoppelsalz abgeschieden wird. Man erhitzt zu diesem Zweck die concentrirte Lösung des Sommersalzes auf 130°, setzt die kochende Chlormagnesiumlösung zu, verdampft bis zur Dichte von 36° B. (1,332 spec. Gew.) und überläßt der Krystallisation, welche eine an schwefels. Magnesia reichere Lauge liefert. Das abgeschiedene Chlorkalium-Chlormagnesium wird durch kaltes Wasser zersetzt. — F. Michels (3) machte Mittheilung über den gegenwärtigen Stand der chemischen Industrie zu Stafsfurt. Chlorkalium.

G. Lunge (4) beschrieb die Darstellung des chlors. Kali's in englischen Fabriken. Chlors. Kali.

E. Meyer (5) hat die folgenden, für die fabrikmässige Blutlaugen-salz.

(1) Bull. soc. chim. [2] X, 62. — (2) Aus Annales du génie civil, 1868, Avril, 269 in Bull. soc. chim. [2] X, 63; Dingl. pol. J. CLXXXIX, -181. — (3) Aus der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, XII, 569 in Dingl. pol. J. CXC, 282; Bull. soc. chim. [2] XI, 510. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 488; Bull. soc. chim. [2] XI, 347. — (5) Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 1868, 148; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 327; Chem. Centr. 1868, 1037.

Blutlaugensalz.

Darstellung des Blutlaugensalzes nicht unwichtigen Beobachtungen gemacht. Die Bildung des Cyankaliums erfolgt am leichtesten in hoher Temperatur, mit einer dünnflüssigen Schmelze und mit vorläufig gut getrockneten, bis zum Beginne der Zersetzung erhitzten Thierstoffen. Langsames Eintragen derselben in die Schmelze und möglichste Beschränkung des Luftzutritts sind wesentlich. Schwefelsalze verzögern die Cyanbildung, die erst nach der Reduction derselben beginnt, und das entstehende Schwefelkalium veranlaßt durch Verstäuben und Durchschwitzen beträchtlichen Verlust; auch corrodirt es die eisernen Schmelzgefäße und wirkt bei dem Ausschöpfen der fertigen Schmelze pyrophorisch. Die Anwendung von möglichst schwefelsäurefreiem kohlens. Kali ist daher rathsam; Gehalt an Chlormetallen schadet nicht. — Die Umwandlung des Cyankaliums in Ferrocyanalkalium gelingt nur in verdünnten Lösungen vollständig (1), sie erfolgt schwierig mit metallischem, selbst pulverigem Eisen, sehr leicht dagegen mit Schwefeleisen, dessen Anwendung indessen gleichwohl wegen der Bildung von Schwefelkalium nicht vortheilhaft ist. Meyer empfiehlt für diesen Zweck aus Eisenchlorür

(1) Meyer bestimmte das Ferrocyanalkalium mittelst Chromsäure in verdünnter saurer Lösung nach folgendem Verfahren. 10 Grm. der zu prüfenden Schmelze werden als fein gesiebtes Pulver in etwa 150 CC. Wasser unter Zusatz von frisch gefälltem kohlens. Eisenoxydul aufgekocht, die Mischung dann in einen 250 CC. fassenden Kochkolben gespült und etwa eine Stunde im Sandbade erhitzt. Man entschwefelt dann die Lösung mit kohlens. Bleioxyd, füllt bis zur Marke, mischt innig und filtrirt in ein trockenes Gefäß. 50 CC. dieser Lösung, sehr nahe 2 Grm. der Schmelze entsprechend, werden mit 300 CC. kaltem schwefelsäurehaltigem Wasser verdünnt und nun mit einer Chromsäurelösung titirt, von welcher 100 CC. genau 2 Grm. reines Ferrocyanalkalium oxydiren. Der Versuch ist beendet, wenn ein Tropfen der Lösung sich mit Eisenchlorid nur noch bräunt. Rhodanwasserstoff und Cyanwasserstoff werden in der sauren verdünnten Lösung durch Chromsäure in der Kälte nicht verändert; in der alkalischen Lösung erfolgt die Oxydation des Ferrocyanalkaliums ungleichmäßig.

gefälltes gut gewaschenes kohlens. Eisenoxydul; in genügender Menge angewendet, beseitigt es zugleich den Schwefelgehalt der Lauge vollständig und liefert daher eine reinere Krystallisation.

Ungarische Soda (Szekeő) von Kalocsa an der Donau <sup>soda</sup>. fand S. Schapring er (1) in 100 Th. bestehend aus :

NaO, CO <sub>2</sub>	NaCl	NaO, SO <sub>3</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	HO	X*)	Summe
28,87	31,00	0,13	0,39	39,04	0,41	99,84.

\*) Thon und Sand.

J. Hargreaves (2) schlägt vor, die zur Fabrikation der künstlichen Soda und des kohlens. Kali's nach Leblanc's Verfahren erforderliche Steinkohle von Kiesen und Silicaten auf die Weise zu befreien, daß man sie als Grus in eine Lösung von schwefels. Natron oder Schwefelnatrium (oder der entsprechenden Kalisalze) eintrührt, die mit der Steinkohle gleiches specifisches Gewicht hat. Die Verunreinigungen sinken zu Boden, die Steinkohle wird ausgezogen. — Ein neuer Sodaofen mit übereinander liegenden Abtheilungen wurde Perret (3) patentirt.

Schlösing und E. Rolland (4) geben eine detailirte Beschreibung des Verfahrens, welches Sie zur Darstellung von kohlens. Natron aus Chlornatrium und doppelt-kohlens. Ammoniak (5) in großem Maßstabe angewendet haben, und der zweckmäßigsten Einrichtungen für die einzelnen Operationen, aus welchen sich dasselbe zusammensetzt. Diese sind 1) Sättigen der Kochsalzlösung mit Ammoniak und Kohlensäure; 2) Trennung des gefällten doppelt-kohlens. Natrons durch einen Centrifugalapparat; 3) Rösten des doppelt-kohlens. Natrons unter Aufsammeln der Kohlensäure; 4) Destillation der vom doppelt-kohlens.

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 495. — (2) Aus Mechanic's Magazine 1868, August, 125 in Dingl. pol. J. CXK, 76. — (3) Bull. soc. chim. [2] IX, 341. — (4) Ann. chim. phys. [4] XIV, 5. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1858, 647.



**Soda.** Natron getrennten Flüssigkeit mit Kalk; 5) Brennen des Kalks zur Gewinnung der Kohlensäure. Die genannten Chemiker geben zugleich an, daß dieses Verfahren gegenwärtig nicht mehr im Großen angewendet wird. — Ein anderes von A. Ungerer (1) versuchtes besteht darin, eine concentrirte Lösung von schwefels. Ammoniak mit der äquivalenten Menge von Chlornatrium zu erhitzen, das gebildete schwefels. Natron durch Kochen wasserfrei abzuscheiden und durch Strontianhydrat zu zersetzen. Die erhaltene Lösung von Chlorammonium dient zur Darstellung von kohlen. Ammoniak. Der gefällte schwefels. Strontian wird durch Digestion mit kohlen. Ammoniak (bis auf einige Procente) in kohlen. Salz und dieses durch Glühen mit Kohle in einem Strom von Wasserdampf in Aetzstrontian (und Schwefelstrontium) verwandelt. Aetzstrontian und schwefels. Ammoniak werden demnach immer wieder gewonnen; die so erzeugte Natronlauge enthält aber Schwefelnatrium.

**Borax.** F. Jean (2) ersetzt bei der Darstellung des Borax aus Borsäure das kohlen. Natron durch Schwefelnatrium und sammelt den entweichenden Schwefelwasserstoff.

**Phosphors. Natron.** Jean (3) hat ferner die Darstellung von phosphors. Natron durch Zusammenschmelzen von Tricalciumphosphat mit schwefels. Natron und Kohle versucht. Wendet man auf 1 Aeq. phosphors. Kalk 6 Aeq. schwefels. Natron an, so werden etwa  $\frac{2}{3}$  des phosphors. Kalks zersetzt, bei weniger schwefels. Natron viel geringere Mengen. Das gleichzeitig reichlich gebildete Schwefelnatrium erschwert die Krystallisation des phosphors. Salzes.

(1) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 140; Bull. soc. chim. [2] X, 160. —

(2) Bull. soc. chim. [2] X, 336; aus Annales du génie civil 1868, Juli, 584 in Dingl. pol. J. CXC, 75. — (3) Compt. rend. LXVI, 801, 918; Bull. soc. chim. [2] XI, 260; Zeitschr. Chem. 1868, 587; Chem. Centr. 1869, 80; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 325.

Thiercelin (1) beschrieb das Vorkommen, die wahrscheinliche Bildungsweise und die Gewinnung des salpeters. Natrons in der peruanischen Provinz Tarapaca.

Salpeters.  
Natron.

Reines Fluornatrium kann, nach F. Jean (2), in großem Maßstabe durch Zusammenschmelzen von 100 Th. Fluorcalcium, 140 Th. kohlen. Kalk, 200 Th. schwefels. Natron und überschüssiger Kohle erhalten werden. Die Zersetzung des Fluorcalciums ist ganz vollständig und aller Schwefel bleibt als Schwefelcalcium gebunden; das Schmelzproduct giebt daher mit Wasser eine farblose, schwefelfreie Lösung.

Fluor-  
natrium.

J. C. Lerner (3) fand einen an den messingenen Siederöhren eines Locomobilekessels abgesetzten Kesselstein aus fast reinem Arragonit bestehend (4). — Bestreichen des Kessels mit Talg erwies sich Lerner sehr wirksam zur Verhütung der Bildung dichter Absätze (5). Das bei Anwendung dieses Hilfsmittels gebildete knollige, theilweise tuffartige Sediment war schwerer als Wasser; schwer schmelzbar und ergab für eine Probe im luftgetrockneten Zustande den folgenden Gehalt an wesentlichen Bestandtheilen :

Kesselstein.

Fettsäuren	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	HO	Summe
77,70	7,49	0,68	1,52	0,07	12,50	99,91.

Der in den Papierfabriken unter dem Namen Pearl hardening oder Annaline als Zusatz zum Ganzzeug ange-

Gyps.

(1) Ann. chim. phys. [4] XIII, 160; Bull. soc. chim. [2] IX, 32. — (2) In der S. 932 unter (8) angeführten Mittheilung. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXVII, 441; CLXXXVIII, 841. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1867, 191. — (5) Ueber die Wirksamkeit des Anti-Incrustators von Baker — einer mit Stahl- oder Kupferspitzen versehenen Messingscheibe, die im Dampfraum der Kessel in der Nähe der Ausströmungsöffnungen so befestigt wird, daß sie vom Kesselblech isolirt bleibt, aber mit dem anderen Ende des Kessels durch einen starken Kupferdraht verbunden ist — liegen verschiedene Angaben vor (Dingl. pol. J. CLXXXVII, 369, 447).

- Gyps.** wandte schwefels. Kalk wird nach G. Lunge (1) durch Fällen einer Chlorcalciumlösung (spec. Gew. 1,075) mit Schwefelsäure (spec. Gew. 1,230) und Auswaschen dargestellt. Natürlicher Gyps kann denselben nicht ersetzen.
- Schwefels. Magnesia.** Um den Gehalt des Stäfsfurter Abraumsalzes an Kieserit ( $\text{MgO}, \text{SO}_3 + \text{HO}$ ) zur Darstellung der gewöhnlichen krystallisirten schwefels. Magnesia zu verwerthen, werden nach Grtneberg (2) die daran reicheren Parthieen des Salzgemenges oder der bei dem Auslaugen des Carnallits bleibende Rückstand (welcher noch den größten Theil des Kieserits enthält) auf Sieben in Wasser getaucht, in welchem sich die anderen Salze lösen, der in kaltem Wasser und besonders in Chlornatriumlösung fast unlösliche Kieserit aber zu Boden fällt und unter theilweiser Hydratisirung zu einer steinharten Masse wird. Durch Auflösen in kochendem Wasser kann daraus das Salz mit 7 Aeq. Wasser krystallisirt erhalten werden.
- Metallnatre.** G. Lunge (3) beschrieb die Darstellung von Kupfer-, Blei- und Zinnsalzen in englischen Fabriken.

- Schiefspulver und Verwandtes.** Ein von Hahn (4) vorgeschlagenes Schiefspulver besteht aus 367,5 Th. chlora. Kali, 168,3 Schwefelantimon, 18 Th. Kohle und 46 Th. Wallrath. Das chlora. Kali wird mit den übrigen Substanzen erst im Augenblick des Bedarfs gemischt.
- Minengase.** Th. Poleck (5) hat (bei Gelegenheit von Belagerungsmanövern) die Atmosphäre der Minenräume einer eingehenden

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 891. — (2) J. pr. Chem. CIV, 446; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 238; Bull. soc. chim. [3] XI, 424. — (3) Dingl. pol. J. CXC, 87. — (4) Aus deutsche Industriezeitung 1868, 48 in Bull. soc. chim. [2] IX, 407. — (5) In Seiner Schrift: Die chemische Natur der Minengase und ihre Beziehung zur Minenkrankheit. Berlin 1867.

den Untersuchung unterworfen, in der Absicht, über die Minengase.  
Ursache der Schädlichkeit der (von gewöhnlichem Schießpulver stammenden) Minengase Aufschluss zu gewinnen. Wir können Seinem Berichte, welcher nebst der ausführlichen Angabe der Untersuchungsmethoden auch eine Schilderung der Minenkrankheit enthält, nur einige der wesentlichsten Versuchsergebnisse entnehmen. — Das zur Sprengung angewandte preussische Geschützpulver von älterer Bereitung bestand, nach Abzug von 1,33 pC. Wasser und 0,52 pC. schwefels. Kali, in 100 Th. aus :

KO, NO <sub>2</sub>	S	Kohle	{	C	12,10	Th.
72,00	11,88	16,12		H	0,46	
				O	3,56	

Die aus einer (zum Zweck dieser Untersuchung gesprengten) Mine in verschiedenen Zeiträumen nach der Explosion angesogenen Gase ergaben im Ganzen die unter A, nach Abzug der aus dem Sauerstoffgehalt berechneten atmosphärischen Luft die unter B angeführte Zusammensetzung in Volumprocenten. Diejenige der von dem Verdämmungsrassen absorbirten Gase, welche durch Auskochen desselben mit Wasser im Vacuum abgeschieden wurden, ist unter C gegeben.

I unmittelbar nach der Explosion gesammelt; II nach einer Viertelstunde; III nach 8 Stunden; IV nach 80 Stunden; V nach 5 Tagen. VI Absorbirtes Gas des Rasens, unmittelbar nach dem Aufräumen der Mine durch Auskochen erhalten.

A					
	I	II	III	IV	V
CO <sub>2</sub>	4,49	3,45	2,28	2,08	2,69
CO	2,98	3,39	3,26	1,28	0,82
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	*)	0,20	0,15	—	—
H		1,09	0,58	0,45	—
NO		—	—	0,39	0,45
N	87,65 **)	79,14	76,58	79,37	79,15
O	4,88	12,73	17,15	16,43	17,39
Atmosphär.					
Luft	23,28	60,73	81,82	78,33	82,96
Pulvergase	76,72	39,27	18,18	21,67	17,04

\*) Nicht bestimmt. \*\*) Mit verbrennlichen Gasen.

## Minengase.

	B					C
	I	II	III	IV	V	VI
CO <sub>2</sub>	5,86	8,79	12,54	9,55	15,78	73,32
CO	3,87	8,68	17,98	5,90	1,88	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0,51	0,82	—	—	
H	*)	2,77	3,19	2,08	—	1,11
NO		—	—	1,80	2,64	0,81
N	90,27 **)	79,30	65,82	80,67	79,70	24,76

\*) Nicht bestimmt. \*\*) Mit verbrennlichen Gasen.

Cyan, Stickoxyd, Schwefelkohlenstoff, schweflige Säure und Arsenwasserstoff ließen sich in den Gasen nicht nachweisen; der am Geruch erkennbare Schwefelwasserstoff war nur spurweise vorhanden (bei stärkerem Geruch wurden einmal in 21,4 Litern 0,83 CC. = 0,004 Vol.-pC. gefunden. Der in den Gasen des Rasens gefundene Wasserstoff wurde nach Poleck's Vermuthung erst bei der Analyse aus anderthalbfach-kohlens. Ammoniak gebildet, das Stickoxydul vielleicht theilweise aus salpeters. Ammoniak, das in der Verdämmung enthalten sein konnte. — Aus der Zusammensetzung der Minenatmosphäre und der im Verdämmungsmaterial enthaltenen Gase berechnet Poleck für die Pulvergase im Ganzen die folgende, nach Seiner Ansicht wenigstens annähernd richtige procentische Zusammensetzung :

CO <sub>2</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H	NO	N
58,62	2,64	0,15	1,61	0,56	41,42 Vol.

Die leichter löslichen dieser Gase werden von dem Verdämmungsmaterial vorzugsweise absorbirt und erst allmählig durch die eindringende (mittels der Ventilatoren reichlich zugeführte) Luft wieder abgeschieden. Die Menge der verbrennlichen Gase ist geringer als sie für das frei oder im Vacuum unter Druck abbrennende Pulver gefunden worden ist (1); die in den Minenraum eingeschlossene Luft nimmt demnach an dem Verbrennungsproceß wesent-

(1) Jahresber. f. 1857, 627; f. 1858, 649; f. 1863, 743.

lichen Antheil. Indem sich dieser die nichtverbrannten Minengase. Gase beimischen, wird bei späteren in der Nähe vorgenommenen Sprengungen der Kreis der Verbrennung erweitert und ihre Intensität durch die Zerklüftung und Auflockerung des Bodens zuletzt so gesteigert werden müssen, daß Kohlensäure, Wasser, Stickstoff, kohlen- und schwefels. Kali als die einzigen Verbrennungsproducte auftreten (1). Den experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser wahrscheinlichen Annahme konnte Poleck jedoch im Verlauf des Minenkrieges äußerer Hindernisse wegen nicht führen.

A. Nobel (2) mischt das zur Anwendung als Spreng- Dynamit. material bestimmte Nitroglycerin jetzt mit  $\frac{1}{3}$  seines Gewichtes poröser Kieselerde. Dieses als *Dynamit* bezeichnete Gemenge besitzt noch die volle Wirksamkeit des darin enthaltenen Nitroglycerins, hat aber vor diesem den Vorzug, daß es seiner teigigen Beschaffenheit wegen die Bohrlöcher vollkommen anfüllt, ohne auszufliessen, und daß es sowohl beim Transport als bei der Handhabung weniger gefährlich ist (3).

H. Fleck (4) hat bei Versuchen über die Anwend- Zündstoffe. barkeit des Natriums als Grundlage von Zündrequisiten gefunden, daß eine Mischung A. von  $8\frac{1}{2}$  Th. Salpeter,

- (1) Bestiglich der Minenkrankheit, von welchen die Mineure besonders im Anfange einer Reihe von Sprengungen an demselben Orte ergriffen werden, schließt Poleck daher, daß nur in den ersten Stadien des Minenkrieges Analogie zwischen den Minengasen und Kohlendunst besteht, in den späteren dagegen das Kohlenoxyd immer mehr zurücktritt und endlich Kohlensäure und Mangel an Sauerstoff als die einzigen Ursachen der Erkrankungen anzusehen sind. Zur Verhütung derselben schlägt Er ein aus gleichen Volumen Geschützpulver und Nitroglycerin bestehendes Sprengpulver, oder eine Mischung von Nitroglycerin und  $\frac{1}{10}$  Th. Schießbaumwolle vor, welche bei der Verbrennung nur Kohlensäure, Wasser und Stickstoff geben. — (2) Aus *Mechanic's Magazine* 1868, 246 in *Dingl. pol. J. CXG*, 124; *Bull. soc. chim.* [2] XI, 182. — (3) Das in großem Maßstabe dargestellte, vollkommen neutrale Nitroglycerin verändert sich nach Nobel bei der Aufbewahrung nicht. — (4) *Dingl. pol. J. CXG*, 306; *Sill. Am. J.* [2] XLVII, 431.

**Zündstoffe.** 2 Th. Natriumpulver (1) und 1 Th. Kohle, entsprechend der Umsetzungsgleichung  $\text{KO}, \text{NO}_3 + \text{Na} + 2\text{C} = \text{KO}, \text{CO}_2 + \text{NaO}, \text{CO}_2 + \text{N}$ , oder eine solche B. von 66 Th. Salpeter, 5 Th. Natrium und 36,5 Th. Schwefelantimon, entsprechend der Gleichung  $3(\text{KO}, \text{NO}_3) + \text{Na} + \text{SbS}_3 = \text{NaO}, \text{SbO}_3 + 3(\text{KO}, \text{SO}_3) + 3\text{N}$ , sich bei dem Contact mit Wasser oder befeuchteten Körpern augenblicklich entzünden und die Entzündung auf gut getrocknete Zündgemische, die Masse B. auch auf Schwefelhölzer übertragen. Vollkommene Trockenheit der Substanzen ist bei der Anfertigung dieser Mischungen unerlässlich. Der Salpeter wird in einem Metallmörser mit Petroleum befeuchtet zerrieben, mit dem Natrium durch anhaltendes Reiben innig gemengt und zuletzt das in einem Steinmörser gleichfalls mit Petroleum angeriebene Kohlenpulver oder Schwefelantimon zugesetzt. — Mit einer Caoutchouclösung (1 Th. trockener Caoutchouc, 6 bis 8 Th. Petroleumäther) zum Teig verarbeitet kann diese Mischung auf Holz oder Papier aufgetragen werden. Bezüglich der von Fleck gemachten Vorschläge für ihre Anwendung verweisen wir auf die Abhandlung.

Mörtel,  
Thon, Glas,  
und Ver-  
wandtes.  
Mörtel.

J. Spiller (2) fand altrömischen, mit gestoßenen Ziegeln gemengten Mörtel vom Castell von Burgh (in Suffolk) bestehend aus :

(1) Das mit Paraffin getränkte pulverige Natrium wird erhalten, indem man Paraffin in einem Kolben schmilzt, das Natrium in Stücken einträgt, zum Schmelzen erhitzt, und nun den verstopften Kolben bis zum Erstarren des Natriums heftig schüttelt. Das überschüssige Paraffin wird abgegossen, der erstarrte Rückstand aber vor dem Gebrauch zum Schmelzen des Paraffins erwärmt und das Metall mit einem Löffel ausgezogen. Möglichst vom überschüssigen Paraffin getrennt, enthält es von demselben noch etwa  $\frac{1}{3}$  seines Gewichtes, worauf bei dem Abwägen Rücksicht zu nehmen ist. — (2) Chem. News XVIII, 119; Bull. soc. chim. [2] XI, 183.

CaO, CO <sub>2</sub>	CaO, SO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	NaCl	Lösl. SiO <sub>2</sub>	Sand	Ziegel- stücke	Wasser	X*)	Summe
25,75	0,15	0,08	0,05	0,40	54,50	18,0	0,92	Spur	99,85.

\*) Magnetisches Eisenoxyd und Holzkohle.

Ein gebrannter Ziegel von demselben Bauwerk ergab :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alkali und Verlust
72,7	14,0	10,0	2,1	Spur	Spur	1,2.

Cement.

Fremy (1) ist bei der Fortsetzung Seiner Studien über Cemente (2) von der Ansicht, daß die Kalkaluminat eine wesentliche Rolle bei dem Erhärten derselben spielen, zurückgekommen. Er findet jetzt, daß alle Cemente zwei wesentliche Bestandtheile, ein puzzolanartiges Silicat und freien Kalk, enthalten, und daß die Erhärtung immer auf der Wechselwirkung dieser beiden Substanzen beruht. Als Beweis für diese Ansicht führt Er an, daß 1) Thon durch Verlust seines Hydratwassers (Brennen bei 700°) in eine puzzolanartige Substanz übergeht, sofern er alsdann, mit Kalk gemengt, unter Wasser erhärtet; und 2) daß den Cementen durch sehr verdünnte Salzsäure Kalk entzogen werden kann, worauf der (mit concentrirten Säuren gelatinirende) Rückstand die Eigenschaft des Erhärtens nicht mehr hat, dieselbe aber durch Zusatz von Kalk wieder erhält. — Ueber die Natur des in den Cementen enthaltenen puzzolanartigen Bestandtheils, der eine sehr wechselnde Zusammensetzung haben kann, stellt Fremy weitere Mittheilungen in Aussicht. Die von Ihm angegebenen That- sachen sind aber weder neu noch für alle Cemente gültig (3). A. Schulatschenko (4) hat hierauf noch besonders aufmerksam gemacht. Derselbe fand einen an den Ufern des Wolchow vorkommenden, zur Cementbereitung

(1) Compt. rend. LXVII, 1205; Bull. soc. chim. [2] XI, 507; Instit. 1866, 409; J. pharm. [4] IX, 115; Dingl. pol. J. CXCH, 58; Zeitschr. Chem. 1869, 148. — (2) Jahresber. f. 1865, 794. — (3) Vgl. hierüber insbesondere Jahresber. f. 1856, 796; f. 1864, 771; f. 1865, 788 ff.; f. 1866, 863. — (4) Zeitschr. Chem. 1869, 281.



Cement. verwendeten Mergel bestehend aus (A. in Salzsäure löslicher Antheil; B. in Salzsäure unlöslicher) :

	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO, SO <sub>2</sub>	HO
A.	63,84	5,78	3,22	0,32	1,04
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KO, NaO	Summe
B.	18,16	2,02	3,56	1,66	99,60.

Durch vorsichtiges Brennen giebt dieser Mergel ein graues Product, das sich mit Wasser lebhaft erwärmt und zerfällt (also freien Kalk enthält) und unter Wasser langsam erstarrt; heftig geglüht erwärmt sich die Masse nicht mehr mit Wasser, erhärtet unter demselben aber schnell. — Schulatschenko findet, daß die Unterscheidung der Romancemente (welche freien Kalk enthalten) von den Portlandcementen (welche keinen freien Kalk enthalten und für deren Erhärtungsproceß es noch an einer befriedigenden Erklärung fehlt) festzuhalten ist (1).

Thon. Gräger (2) analysirte feuerfesten Thon von Lengenau (Canton Solothurn). E. Richters (3) veröffentlichte Untersuchungen über die Ursachen der Feuerbeständigkeit der Thone.

(1) Wir schliesen hier einige für Kite gegebene Vorschriften an. Junemann (aus Journal des fabricants de sucre 1867 in Bull. soc. chim. [2] IX, 404) mischt 1 Th. gepulverten Thon und 2 Th. fein gepulverte Eisenfelle mit Essigsäure zum Teig, der sogleich aufzutragen ist und schnell erhärtet. Schwartz (Bull. soc. chim. [2] IX, 405) empfiehlt 1) eine mit Wasserglaslösung zum Teig angerührte Mischung gleicher Theile von gepulvertem Braunstein und Zinkoxyd; 2) eine Mischung von 4 Th. Thon, 2 Th. Eisenfelle, 1 Th. Braunstein,  $\frac{1}{2}$  Th. Kochsalz und  $\frac{1}{2}$  Th. Borax. Die mit diesem Kitt bestrichenen Gegenstände sind nach dem Trocknen zu glühen. — Nach R. Böttger (aus Böttger's polytechn. Notizblatt 1868, Nr. 17 in Dingl. pol. J. CXG, 80) geben gleiche Theile Infusorienerde und Bleiglätte, mit  $\frac{1}{2}$  Th. Kalkhydrat gemischt und mit Leinölmilch zur dicken Paste angerührt, eine Masse von grosser Bindekraft, die nach einiger Zeit die Härte des Sandsteins annimmt. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 420. — (3) In Seiner Inauguraldissertation, Breslau 1868; die Schlussfolgerungen im Ausz. J. pr. Chem. CIV, 191.

A. Remelé (1) kam bei Versuchen über die Färbung <sup>Ziegelsteine.</sup> der Ziegelsteine zu dem Resultat, daß die gebrannten rothen und weissen Ziegeln kein Eisenoxydul enthalten, daß eine geringe Menge Eisenoxyd genügt um Ziegeln stark roth zu färben und daß bei gleichem Eisenoxydgehalt die an Kalk ärmeren sich in der Weisagluhhitze dunkler roth färben, die an Kalk reicheren (8 bis 9 pC. enthaltenden) sich dagegen weifs brennen. Die dunkle Färbung beruht auf einer physikalischen Aenderung des Eisenoxyds, welches die färbende Substanz aller rothen Ziegeln ist; die weisliche Färbung auf dem Aufschliessen des Eisenoxyds durch den Kalk und der Bildung eines eisenoxydhaltigen Silicates.

Nach H. Caron (2) lassen sich feuerfeste Steine und Tiegel in folgender Weise aus Magnesia herstellen. Man <sup>Feuerfeste Masse aus Magnesia.</sup> brennt die von fremden Beimischungen möglichst befreite Magnesia bei hoher Temperatur, mischt sie mit etwa  $\frac{1}{6}$  ihres Gewichtes schwächer gebrannter Magnesia, befeuchtet die Mischung mit 10 bis 15 pC. Wasser und giebt ihr nun durch Pressen die erforderliche Form und durch Rothglühen genügende Festigkeit. Zur Herstellung feuerfester Tiegel wird die gebrannte Magnesia befeuchtet in die Formen eingedrückt, getrocknet und gebrannt. Größere Festigkeit erhalten diese Tiegel durch einmaliges Eintauchen in kalt gesättigte wässerige Borsäurelösung und nochmaliges Brennen. — Tessié du Mothay und Maréchal (3) setzen die aus Magnesia geformten, gebrannten Gegenstände zuletzt noch einem Knallgasgebläse oder einem Gebläse von Wasserstoff und comprimierter Luft aus, wodurch dieselben eine Dichte und Härte erlangen, die sie zu vielen An-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 155; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 388. — (2) Compt. rend. LXVI, 839; Instit. 1868, 187; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 110; Chem. News XVII, 231. — (3) Bull. soc. chim. [2] X, 318.

wendungen, die Tiegel insbesondere zum Schmelzen von Stahl, Eisen und Platin, geeignet macht.

Dachschiefer.

Zur Prüfung der Dachschiefer auf ihre Verwitterbarkeit setzt Fresenius (1) dieselben einige Zeit der Einwirkung von feuchter schwefliger Säure aus. Von einer größeren Zahl verschiedener Schiefer, die in Stücken von 7 Centim. Länge und 3 Centim. Breite in Kochflaschen eingehängt wurden, auf deren Boden eine Schichte von concentrirter wässriger schwefliger Säure gegossen war, zeigten sich die als leicht verwitterbar bekannten schon nach 6 Tagen angegriffen und gespalten, die als sehr dauerhaft bekannten noch nach 32 Tagen ganz unversehrt. Einige der Schiefer wurden in dieser Atmosphäre nass, andere blieben trocken; ein Zusammenhang zwischen dieser Eigenschaft und der Angreifbarkeit schien aber nicht zu bestehen.

Conservirung  
von Steinen.

Dent und Browy (2) empfehlen zur Conservirung von Steinen dieselben mit einer Lösung von oxals. Thonerde zu imprägniren.

Glasur

Richard (3) ersetzt die Bleiglasur durch eine Mischung von 1000 Th. kohlena. Natron, 800 Th. Borsäure, 125 Th. Kaolin, 250 Th. kohlena. Kalk, 250 Th. schwefels. Kalk, 750 Th. Feldspath, 280 Th. Quarz und 150 Th. Flusspath, nebst der zur gewünschten Farbe erforderlichen Menge Braunstein. 460 Th. dieser zuvor gefritteten und wieder fein zerriebenen Mischung werden mit 110 Th. Kaolin und 52 Th. Feldspath gemengt und in Wasser zertheilt aufgetragen.

Glas.

S. Merz (4) hat bei der Darstellung von Flintglas mit steigenden Mengen von Bleioxyd (16 bis 68 pC.) den Einfluß dieses Oxyds auf die optischen Eigenschaften des

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 72. — (2) Bull. soc. chim. [2] XI, 268. — (3) Aus Bull. de la société d'encouragement 1867, 558 in Bull. soc. chim. [2] IX, 404. — (4) Aus d. bayerischen Kunst- und Gewerbeblatt 1868, 284 in Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 483.

Glas.   
 Glases seiner Größe nach bestimmt. Er fand, daß zwar bei relativ höheren Procentmengen von Blei die Gläser schneller die Eigenschaft höherer Refraction und Dispersion erlangen, daß aber im Durchschnitt 1 pC. Bleioxyd die Refraction um 0,0045, die Dispersion um 0,0026 steigert, und zeigt an einigen Beispielen, wie sich hiernach ein Glassatz für eine bestimmte Refraction und Dispersion berechnen läßt. Die Art der Abkühlung des gaaren Glases scheint übrigens nach Seiner Beobachtung auf das Dispersionsvermögen von Einfluß zu sein. — Ueber die Darstellung von Milchglas durch Zusammenschmelzen von Kryolith mit 2 bis 4 Th. Kieselsäure liegt eine kurze Mittheilung (1) vor. Eine Schilderung des gegenwärtigen Standpunktes der Glasfabrikation hat H. Chance (2) gegeben. W. Skey (3) fand in verschiedenen Glassorten einen (dem gepulverten Glase durch Ammoniak entziehbaren) Gehalt an Phosphorsäure.

L. Elsner (4) machte einige Angaben über die Darstellung künstlicher Edelsteine.

Künstliche  
Edelsteine.

A. Martin (5) hat Sein Verfahren zur Versilberung des Glases (6) verbessert und nochmals ausführlich beschrieben.

Versilbern  
des Glases.

(1) Chem. News XVII, 173; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 340; CLXXXIX, 180. — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 242; Chem. News XVII, 207. — (3) Chem. News XVII, 41; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 505. — (4) Aus Dessen chemisch-technischen Mittheilungen des Jahres 1866 bis 1867, Berlin 1867 in Dingl. pol. J. CLXXXVII, 264; Bull. soc. chim. [2] X, 70. Der zu diesen Steinen dienende Glasfluß besteht aus: Quarzsand  $1\frac{1}{2}$  Unzen; trockenes kohlens. Natron 6 Drachmen; gebrannter Borax 2 Drachmen; Salpeter 1 Drachme; Mennige 3 Drachmen. Für sich im hessischen Tiegel bei Holzkohlenfeuer eingeschmolzen, liefert er ein wasserhelles Glas von außerordentlichem Glanz; die gewünschte Farbe erhält er durch Zusammenschmelzen mit Metalloxyden. — (5) Ann. chim. phys. [4] XV, 94; Dingl. pol. J. CXCI, 48. — (6) Jahresber. f. 1863, 753.

Vergolden  
des Glases.

W. Wernicke (1) hat das folgende Verfahren zur Herstellung von Goldspiegeln beschrieben. Man bereitet 1) eine möglichst säurefreie Lösung von reinem Goldchlorid, in 1200 CC. 1 Grm. Gold enthaltend; 2) Natronlauge vom spec. Gew. 1,06; 3) eine Reduktionsflüssigkeit, indem man von einer Mischung von 50 Grm. englischer Schwefelsäure, 40 Grm. Alkohol, 35 Grm. Wasser und 50 Grm. Braunstein etwa 50 CC. in ein Gefäß destillirt, welches bereits 50 Grm. Wasser enthält, sodann 100 CC. Alkohol und 10 Grm. mittelst Salpetersäure invertirten Rohrzucker (2) zusetzt und die Mischung mit destillirtem Wasser bis zu 500 CC. verdünnt. Zur Vergoldung von Glas mischt man 1 Vol. der Natronlauge mit 4 Vol. Goldlösung, setzt  $\frac{1}{30}$  bis  $\frac{1}{30}$  vom Volum des Ganzen von der Reduktionsflüssigkeit zu und taucht in diese Mischung die mit Natronlauge und Alkohol (nicht mit Säuren) gereinigten Glasgegenstände so weit ein, daß sich das Gold von unten nach oben ansetzen kann. Der Spiegel beginnt bei gewöhnlicher Temperatur nach 30 Minuten sich zu bilden und erreicht nach etwa 3 Stunden eine solche Dicke, daß er nur noch mit tiefdunkelgrünem Licht durchscheinend ist. In der Wärme erfolgt die Ablagerung schneller, haftet aber schlecht, wenn die Temperatur 60° überstieg. Die fertigen Spiegel werden abgewaschen und an der Luft getrocknet. — R. Böttger (3) hat dieses Verfahren vereinfacht. Er bereitet die Natronlauge aus 6 Grm. Aetznatron und 100 CC. Wasser, die (nur für einen Tag anzufertigende) Reduktionsflüssig-

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 188; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 51; Zeitschr. Chem. 1868, 540; Chem. Centr. 1868, 1053; Bull. soc. chim. [2] X, 68; Phil. Mag. [4] XXXVI, 77. — (2) 10 Grm. Rohrzucker werden in 70 CC. Wasser gelöst und die Lösung mit 0,5 Grm. Salpetersäure (spec. Gew. 1,34) eine Viertelstunde gekocht. — (3) Aus Böttger's polytechn. Notizblatt 1868, Nr. 9 in Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 288; J. pr. Chem. CIII, 413; Chem. Centr. 1868, 1053; Bull. soc. chim. [2] X, 164.

keit durch Auflösen von 2 Grm. gewöhnlichem Stärkezucker in 24 CC. destillirtem Wasser, 24 CC. Alkohol von 80 pC. und 24 CC. käuflichem Aldehyd von 0,870 spec. Gew. 4 Vol. der oben angegebenen Goldlösung werden in einem besonderen Gefäße mit 1 Vol. Natronlauge und  $\frac{1}{16}$  Vol. Reductionsflüssigkeit gemischt und die ganze Flüssigkeit rasch in das zu vergoldende Hohlglas eingegossen, das mit derselben etwa zur Hälfte zu füllen und durch Hin- und Herbewegen überall zu benetzen ist; Plangläser werden horizontal auf das Niveau der Flüssigkeit gelegt. Fünf Minuten sind nach diesem Verfahren zur Vergoldung hinreichend. Der größte Theil des reducirten Goldes scheidet sich in Flocken in der Flüssigkeit aus und dient aufs Neue zur Lösung.

Vergolden  
des Glases.

Zur Erzeugung glänzender Platinüberzüge auf Glas und Porcellan ist nach R. Böttger (1) das folgende Verfahren zweckmäßig. Man übergießt trockenes Platinchlorid in einem Porcellangefäße mit Rosmarinöl, knetet die Mischung unter zeitweiliger Erneuerung des Oeles, bis das Platinchlorid zu einer gleichförmigen pflasterähnlichen Masse geworden ist, gießt alsdann das Rosmarinöl ab, zerreibt den Rückstand mit dem fünffachen Gewicht Lavendelöl und überläßt das dünnflüssige homogene Fluidum kurze Zeit der Klärung (2). Die zu platinirenden Gegenstände werden mit dieser Flüssigkeit dünn bestrichen und einige Minuten in der Muffel oder über der Bunsen'schen Lampe geglüht. — Um von schadhafte Ueberzügen oder Bruchstücken das Platin wieder zu gewinnen, übergießt man dieselben mit Salzsäure und berührt sie mit einem

Verplatiniren  
des Glases  
und Porcel-  
lans.

(1) Dingl. pol. J. CXCH, 475; J. pr. Chem. CVII, 43; N. Rep. Pharm. XVIII, 431. — (2) Mit Alkohol übergossen scheiden sich aus dieser Flüssigkeit octädrische gelbliche Krystalle eines organischen Platinsalzes ab, welche in einer Kerzenflamme mit hellleuchtender Flamme verbrennen.

Zinkstäbchen, wodurch sich das Platin in der Form zarter Blättchen ablöst.

Agrikul-  
turchemie.  
Bodenkunde.

G. Döbrich (1) hat nach demselben Verfahren wie Blumtritt (2) den Gasgehalt einiger festen Substanzen, die in die Zusammensetzung des Bodens eingehen, nach längerem Aussetzen derselben an die Luft bestimmt. Bei Seinen Versuchen, deren Resultate in Bezug auf die Menge und Natur der absorbirten Gase etwas von denen Blumtritt's abweichen, ergaben Eisenoxyd- und Thonerdehydrat bedeutende Mengen von Gas, an Kohlensäure besonders reich (3). Beide Oxyde besitzen die Eigenschaft, in einer Kohlensäureatmosphäre noch mehr Kohlensäure aufzunehmen, die sie an der Luft oder in Berührung mit Wasser wieder abgeben. Solches mit Kohlensäure gesättigte Eisenoxyd (nicht aber Thonerde) wirkt daher in Berührung mit Wasser auflösend auf kohlens. Kalk. — Kohlens. Kalk, Thon und Sand absorbiren keine Kohlensäure; kohlens. Magnesia und Bitterspath, wie es scheint, eben so wenig. Aus Sand wurde durch Erhitzen nur atmosphärische Luft erhalten, aus Thonerde dagegen ein an Stickstoff reicheres (83 Vol.-pC. desselben enthaltendes) Gemenge. 200 CC. Humus gaben 94,6 CC. Gas mit 47,9 pC. Kohlensäure. — Döbrich hat ferner einige Bodenarten in derselben Weise untersucht. Verschiedene Kalkböden gaben von 100 Grm. 26 bis 54 CC. Gas von schwankender Zusammensetzung ( $\text{CO}_2$ , O und N enthaltend), Thonböden 24 bis 46 pC,

(1) Annalen der Landwirthschaft LII, 181, 275. Vgl. ferner Bemerkungen von E. Reichardt über denselben Gegenstand, Annalen der Landwirthschaft LII, 285; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 186. — (2) Jahresber. f. 1866, 53. — (3) 100 Grm. lufttrockenes Eisenoxydhydrat ergaben 831 CC. Gas mit 95,7 pC. Kohlensäure; 100 Grm. Thonerdehydrat 510 CC. mit 88 pC. Kohlensäure.

Sandböden 20 bis 49 CC. Bei den letzteren war ein Zusammenhang zwischen dem Kohlensäuregehalt des Gases und dem Gehalt des Sandes an Eisenoxyd und organischer Substanz erkennbar. Bodenkunde.

R. Warrington (1) hat bei einigen Versuchen über das Verhalten von Eisenoxyd- und Thonerdehydrat zu Salzlösungen gefunden, daß beide Oxyde aus Lösungen von kohlenst. Kali, schwefelst. und salpeters. Ammoniak und Chlorammonium, die Thonerde in geringerem Grade auch aus Lösungen von schwefelst. Kali, die Säure in größerem Verhältniß als die Base aufnehmen (2), so daß die rückständige Flüssigkeit stark alkalisch wird. Der Lösung des schwefelst. Ammoniaks entzog Thonerdehydrat auf 10 Aeq. Ammoniak 28 Aeq. Schwefelsäure. — Versuche mit verschiedenen Bodenarten von bekannter Zusammensetzung, die mit einer Lösung von phosphorst. Kalk in kohlenst. Wasser behandelt wurden, ergaben ferner in Uebereinstimmung mit Warrington's früherer Untersuchung (3), daß die Phosphorsäure von dem Gehalt des Bodens an Eisenoxyd und Thonerde gebunden wird. Wird gleichzeitig auch Kalk aufgenommen, so beruht dies auf einer besonderen Wirkung des Bodens auf den durch die Zersetzung des Phosphats gebildeten kohlenst. Kalk.

W. Schütze (4) hat den Phosphorsäuregehalt einiger Sandböden von Kiefernwaldungen bestimmt und (der forstlichen Eintheilung in Ertragsklassen entsprechend) im Durchschnitt je mehrerer Proben in Kiefernboden :

II. Klasse	III. Klasse	IV. Klasse	V. Klasse
0,0567	0,0559	0,0416	0,0355 pC.

Phosphorsäure gefunden (5). Boden, dem die Waldstreu zeitweilig entzogen wird, enthält noch erheblich geringere Mengen.

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 1; J. pr. Chem. IV, 316; Zeitschr. Chem. 1868, 258. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1865, 804. — (3) Jahresber. f. 1866, 167. — (4) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 332. — (5) Die Bo-



Dünger und  
Düngerwirth-  
schaft.

Um thierische Abfälle jeder Art als Dünger nutzbar zu machen, erhitzt Boucherie (1) dieselben mit  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{5}$  ihres Gewichtes concentrirter Salzsäure bis zur Bildung einer gleichförmigen breiigen Masse und setzt dieser phosphors. Kalk (zur Sättigung der freien Säure), salpeters. Kali und schwefels. Natron zu. Der flüssige Antheil wird dann von dem festen getrennt und der letztere getrocknet. — Laureau (2) beschrieb die Bereitung von Dünger (*engrais de mer*) aus Seepflanzen, Fischen und Meereschlamm (3).

A. Bobierre (4) machte Mittheilung über Guano von der Halbinsel Mexillones (Bolivien). In einer direct von dem Fundort erhaltenen Probe desselben [deren Phosphorsäuregehalt im Ganzen 33 pC. betrug, 71,5 pC. Tricalciumphosphat entsprechend (5)] fand Er weiße krystal-

denproben waren unterhalb der oberen humusreichen Schichte genommen. Um die nur schwierig erfolgende vollständige Extraction der Phosphorsäure zu erreichen, fand Schütze längeres Erhitzen der Proben mit Salpetersäure unter Druck zweckmäßig. 200 Grm. der lufttrockenen Erden wurden in langhalsigen Kolben von schwer schmelzbarem Glase mit etwa  $\frac{3}{4}$  Liter concentrirter Salpetersäure bis zur Zerstörung der organischen Substanz, und hierauf, nachdem der Hals zugeschmolzen war, noch 72 Stunden im Luftbade auf 160° erhitzt. Der mit kochendem Wasser ausgewaschene Rückstand gab dann bei nochmaliger Behandlung mit Salpetersäure keine Phosphorsäure mehr ab. Bei Gegenversuchen durch Erhitzen mit Salpetersäure im offenen Kolben wurde selbst durch sechstägige Dauer der Behandlung nicht alle Phosphorsäure gelöst. Kalte Salzsäure zieht nach Schütze nur etwa die Hälfte der Phosphorsäure aus Bodenarten aus. — (1) Ann. chim. phys. [4] XIII, 199; J. pharm. [4] VIII, 115; Dingl. pol. J. CXC, 325. — (2) Compt. rend. LXVII, 718. — (3) Auch über die Benutzung der Maikäfer zur Düngung wurde Mittheilung gemacht, aus Württemberg. Wochenblatt f. Forst- u. Landwirthschaft 1868, Nr. 18 in Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 343. — (4) Compt. rend. LXVI, 543; Chem. Centr. 1868, 864; Dingl. pol. J. CXC, 174. — (5) Nach Analysen von Baudrimont (Jahresber. f. 1867, 927), Bobierre und dem Conservatoire des arts et métiers zu Paris enthält dieser Guano, wie er im Handel vorkommt, 34 bis 56 pC. phosphors. Kalk, etwa 18 pC. organische Materien und Wasser, ferner

linische, aus monoklinometrischen Säulchen bestehende Aggregate, welche, von etwa 7 pC. fremder Substanzen abgesehen, die der Formel  $3\text{MgO}, \text{PO}_5 + 7\text{HO}$  entsprechende Zusammensetzung ergaben.

Dünger und  
Düngerwir-  
kung.

v. Gise und W. Fleischmann (1) berichteten über in größerem Maßstabe ausgeführte Düngungsversuche auf unproductivem Alpenboden.

F. Jean (2) findet wie Velter (3), daß das zum Düngen angewendete Chlornatrium im Boden in kohlen. Natron übergeht und zwar durch Umsetzung mit doppeltkohlen. Ammoniak.

W. L. Clasen (4) fand die Düngung der Zuckerrüben mit geringhaltigem Kalisalz (hauptsächlich aus Chlornatrium, mit Chlormagnesium, schwefels. Kali und Chlorkalium bestehend) nachtheilig. Der Ernteertrag war zwar erhöht, der gewinnbare Zucker aber verringert.

P. P. Dehérain (5) hat bei der Fortsetzung Seiner Versuche (6) ähnliche Resultate wie früher erhalten. Auf einem Boden, der nur Spuren löslicher Kalisalze (in einem Kilogramm nicht bestimmbar) enthielt und der gleichwohl ohne alle Düngung 155 Hektoliter Kartoffeln auf dem Hektar lieferte, wurde der Ertrag an Kartoffeln und an Runkelrüben weder durch Düngung mit Kalisalzen, noch durch Düngung mit Mischungen von Kali- und Ammoniaksalzen mit Phosphorguano erhöht (reine Kalisalze gaben ein geringes Minus, zusammengesetzte Dünger ein geringes Plus, wahrscheinlich nur in Folge von Verschiedenheiten des Bodens); für Weizen erwiesen sich dagegen dieselben Dünger wirksam und ökonomisch nützlich. Dehérain stellt auf Grund dieser Resultate den Satz

schwefels. Kalk, Chlornatrium und geringe Mengen anderer Bestandtheile. — (1) Landwirthsch. Vers.-Stat. X, 230, 269. — (2) Compt. rend. LXVI, 367; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 157. — (3) Jahresber. f. 1867, 929. — (4) J. pr. Chem. CV, 188. — (5) Compt. rend. LXVI, 322, 494; Bull. soc. chim. [2] X, 91. — (6) Jahresber. f. 1867, 928.

Dünger und  
Düngerwir-  
kung.

auf, daß die Zusammensetzung der Asche einer Pflanze Nichts über die Mineralsubstanzen lehre, die ihr zu ihrer Entwicklung durch den Dünger zuzuführen sind.

Pinkus und J. Röllig (1) haben über die Wirkung des schwefels. Kalks und der schwefels. Magnesia auf Ackerboden, insbesondere über den Einfluß derselben auf die Entwicklung des Klee's weitere Versuche mitgetheilt, welche sich den Untersuchungen von Pinkus (2), Liebig (3) und Dehérain (4) anschließen und deren Ergebniss bestätigen. Aus Gartenerde nahm gesättigte Gypslösung fast viermal so viel Magnesia und doppelt so viel Kali auf als reines Wasser. Unverwitterter Feldspath wurde von derselben nicht angegriffen. Düngungsversuche mit Gyps und schwefels. Magnesia blieben zwar wegen Ungunst der Witterung oder wegen völliger Erschöpfung des Bodens ohne günstigen Erfolg, ergaben aber die folgenden bemerkenswerthen Resultate. Gypsdüngung erhöhte, ohne den Ertrag wesentlich zu vermehren, den Wassergehalt des Klee's und in der trockenen Pflanze den Gehalt an Zellstoff, Protein und Asche. Düngung mit schwefels. Magnesia gab etwas höheren Ertrag als Gypsdüngung und zwar mit geringerem Wassergehalt als der des ungedüngten Klee's. Den größten Kalkgehalt hatte die Asche des ungedüngten Klee's, einen etwas geringeren ergab der mit schwefels. Magnesia und den kleinsten der mit Gyps gedüngte. Der Gehalt an Schwefelsäure und an Phosphorsäure war in dem mit den Sulfaten gedüngten Klee vermehrt; der Gehalt an Kali stieg mit der Verringerung des Kalks; er war am kleinsten in der nicht gedüngten, etwas größer in der mit Magnesiasalz und am größten in der mit Gyps gedüngten Pflanze. Deutlich traten die Wirkungen des

(1) Landwirthsch. Vers.-Stat. X, 402, 511. — (2) Jahresber. f. 1868, 754. — (3) Ebendasselbst, 755. — (4) Ebendasselbst und Jahresber. f. 1865, 805.

Gypses übrigens nur hervor, wenn derselbe im Herbst auf das Feld gebracht worden war.

E. Wolff (1) berichtete über Vegetationsversuche mit Hafer in wässerigen Lösungen. In Lösungen, welche 1 pro mille der erforderlichen, nach der Zusammensetzung der Haferasche berechneten Nährstoffe enthielten, gediehen die Pflanzen bei öfterer Erneuerung der Flüssigkeit und sorgfältiger Wartung sehr gut. Ein Same ergab 30 bis 40 Halme mit bis zu 572 ausgebildeten schweren Samen, im Ganzen im Maximum 81 Grm. trockene Pflanzensubstanz, oder das 2360fache vom Gewicht des Samens. Das Gewichtsverhältniß zwischen Körnern und Stroh schwankte von 1 : 1,62 bis 1 : 6,14. Die Asche betrug 4,5 bis 5 pC. der trockenen Pflanzensubstanz, während der gewöhnliche Feldhafer nur 2,24 pC. Asche ergibt. Die Asche der Körner (I) war erheblich reicher an Phosphorsäure und ärmer an basischen Stoffen als die der Samen des Feldhafers nach dem Mittel (II) der vorhandenen Analysen.

Pflanzenent-  
wicklung in  
Lösungen.

(Ia. in der normalen Lösung gezogene Samen; Ib. Samen, gezogen in einer Lösung, in welcher das Kali theilweise durch Natron ersetzt war.)

*Zusammensetzung der Körnerasche :*

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>3</sub>	PO <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
Ia.	2,18	0,98	4,08	52,01	8,57	9,91	28,87	0,12	101,20*)
b.	1,91	0,91	5,18	51,07	2,85	10,24	27,57	0,26	99,76**)
II.	—	—	3,00	39,00	7,2	13,7	30,0	7,1	100,00.

\*) Nach Abzug von 0,22 Sauerstoff.

\*\*) Nach Abzug von 0,21 Sauerstoff.

Die Asche der Körner änderte ihre Zusammensetzung auch dann nicht wesentlich, wenn in der Lösung der Kalk theilweise durch Magnesia ersetzt wurde; die Asche des Stroh wurde dagegen durch Aenderungen der Nahrung erheblich in ihrer Zusammensetzung modificirt. Lösungen

(1) Landwirthsch. Vers.-Stat. X, 349.

Pflanzenent-  
wicklung in  
Lösungen.

von grösserer Concentration als 1 pro mille ergaben keinen höheren Betrag an Pflanzensubstanz, aber einen etwas höheren Aschengehalt. In Lösungen, welche statt des Kalkes Kali oder Magnesia enthielten, starben die Pflanzen ab; in solchen, in denen alles Kali durch Natron ersetzt war, fand nur eine kümmerliche Vegetation statt. — Bezüglich der einzelnen Versuchsergebnisse müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

W. Hampe (1) hat eine Reihe von Vegetationsversuchen mit Maiskörnern in wässerigen Lösungen ausgeführt, welche ausser den übrigen zur Pflanzenernährung erforderlichen Substanzen als Stickstoffquelle Ammoniaksalze, Harnsäure, Hippursäure oder Glycocoll enthielten. Es ergab sich dabei, daß Glycocoll zur Erzeugung der stickstoffhaltigen Pflanzensubstanz eben so gut geeignet ist als Salpetersäure. Harnsäure schien unter den Bedingungen der Versuche kein Nährstoff zu sein; Hippursäure zeigte sich dagegen sehr wirksam, vielleicht jedoch nur in Folge der Zersetzung in Benzoësäure und Glycocoll, die unter Schimmelbildung nach kurzer Zeit erfolgte. Bei Anwendung von Ammoniaksalzen in concentrirter oder verdünnter Lösung wurden die Keimpflänzchen bald bleichstüchtig, erholten sich aber in reinem Wasser und producirten später in der Lösung des Ammoniaksalzes keimfähige Samen. Ganz jungen Pflanzen scheinen demnach Ammoniaksalze nicht zuträglich zu sein.

Nahrungs-  
mittel.  
Fütterungs-  
versuche.

V. Hofmeister (2) hat Seine Fütterungsversuche (3) mit Schafen fortgesetzt.

(1) Landwirthsch. Vers.-Stat. X, 175. — (2) Landwirthsch. Vers.-Stat. X, 281. — (3) Jahresber. f. 1867, 929.

A. Müller (1) beschrieb Versuche über das Trock- Getreide.  
nen des Getreides mittelst eines eigenthümlichen Apparates.

J. W. Gunning (2) analysirte friesisches Buchweizen-  
mehl (I), französisches (II) und holsteinisches (III) mit  
folgendem Resultat :

	I	II	III
Wasser	15,39	15,29	15,17
Unorgan. Substanzen	1,08	0,94	0,82
Fett	1,98	1,96	1,68
Eiweißstoffe	9,96	9,16	8,68
Stärkmehl *)	59,84	61,35	62,62
Cellulose	11,75	11,29	8,63
	100,00	99,99	97,50.

\*) Aus der Differenz berechnet; in den Zahlen für III liegt demnach ein Irrthum.

G. Lindenmeyer (3) fand käufliche Stärke von Stärke.  
süßem Geschmack in 100 Th. (lufttrocken) bestehend aus :

Stärkmehl	Zucker	X *)	Wasser
78,51	1,60	2,08	17,86.

\*) Andere in Wasser lösliche Substanzen.

In einer anderen, sauer schmeckenden Stärkesorte fand  
Derselbe 0,28 pC. Milchsäure.

J. v. Liebig (4) giebt für die Bereitung von Kleien- Brod.  
brod ohne Gährung die folgende Vorschrift. Man mischt  
ein Zollpfund Getreideschrot (2 Th. Roggenschrot und  
1 Th. Weizenschrot) mit 5 Grm. doppelt-kohlens. Natron  
und 10 Grm. Kochsalz innig, setzt etwa  $\frac{1}{2}$  der Mischung  
bei Seite und verarbeitet den Rest mit 20 CC. Salzsäure  
(spec. Gew. 1,063) und 345 CC. Wasser zum Teig, dem  
man zuletzt das zurtückgestellte Fünftel des Mehls zusetzt.  
Die Laibe werden dann geformt und gebacken. Da bei

(1) Landwirthsch. Vers.-Stat. X, 188. — (2) Scheikundige Bijdra-  
gen uit het Laboratorium van het Athenaeum illustre te Amsterdam I,  
108; Zeitschr. Chem. 1868, 371. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 181.  
— (4) Aus der Allgemeinen Zeitung vom 11. Januar 1868 in Dingl. pol.  
J. CLXXXVII, 183; ferner ebendasselbst CLXXXVII, 346; N. Repert.  
Pharm. XVIII, 94; J. pharm. [4] VII, 391.

**Brod.** dieser Bereitungsweise der durch die Gährung des Teigs veranlasste Verlust vermieden wird, so erhält man aus 100 Pfund Mehl etwa 10 Pfund Brod mehr (im Ganzen 150 Pfund) als nach dem gewöhnlichen Verfahren. Solches Brod ist schmackhaft und, da das Schrotmehl alle nährenden Bestandtheile der Körner enthält, auch nahrhafter als das aus gewöhnlichem Mehl gebackene; es besitzt keine Neigung zum Schimmeln. Gleichwohl scheinen die dunkle Farbe und das grobe Ansehen desselben seiner Einführung hinderlich zu sein. — Für Brod aus gewöhnlichem weißem Mehl empfiehlt Liebig (1) das Horsford'sche Backpulver (2) mit einem Zusatz von Chlorkalium (das sich mit dem doppelt-kohlens. Natron zu doppelt-kohlens. Kali und Chlornatrium umsetzt). Zu 100 Pfund Mehl sind erforderlich 446 Grm. doppelt-kohlens. Natron, 395 Grm. Chlorkalium und 1338 Grm. Säurepulver (wenn 1 Th. doppelt-kohlens. Natron 3 Th. dieser aus saurem phosphors. Kalk und Stärke bestehenden Mischung sättigt). Das mit diesem Pulver innig gemischte Mehl wird mit Wasser zum Teig verarbeitet und ist dann zum Backen fertig. So bereitetes Brod ist dichter als das gewöhnliche Bäckerbrot. Verfährt man in der Weise, daß man die eine Hälfte des Mehls mit Wasser verarbeitet, worin das Säurepulver vertheilt ist, die andere mit Wasser, in welches das alkalische Pulver eingetragen wurde und schließlic beide Teige zusammenknetet, so ist das gebackene Brod vom schönsten Ansehen.

**Oblaten.** F. Goppelsröder (3) fand bei der Untersuchung von Oblaten die rothen meistens durch Mennige, die gelben durch chroms. Bleioxyd gefärbt und die weißen zum Theil mit Bleiweiß versetzt; die übrigen Farben waren nicht giftig.

(1) Aus der Allgemeinen Zeitung 1868, Nr. 858 in Dingl. pol. J. CXCI, 160. — (2) Jahresber. f. 1860, 708. Vgl. auch Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 416. — (3) J. pr. Chem. CV, 121.

Mehais (1) untersuchte den Zusammenhang der Form, <sup>Runkelrüben.</sup> Behaarung und des specifischen Gewichtes der Runkelrüben mit ihrem Zuckergehalt.

Payen (2) hat über das Extractionsverfahren von <sup>Zucker.</sup> Champonnois (3) günstig berichtet und zugleich einige Erläuterungen über dasselbe gegeben. Der bei einer ersten Operation wie gewöhnlich erhaltene Saft wird nach dem Verfahren von Possoz und Périer (4) geschieden, zur Füllmasse verkocht und der aus dieser abgeflossene Syrup, bis zum spec. Gew. 1,040 (dem des rohen Saftes gleich) verdünnt, dem Rübenbrei einer zweiten Operation zugesetzt. Man erwärmt die Mischung auf 70°, läßt abtropfen und presst aus. Der so gewonnene Saft liefert wieder Füllmasse und Syrup, der einem dritten Breiantheil zugesetzt wird. Nach eifimaliger Wiederholung dieses Verfahrens war die letzte Krystallisation eben so reichlich und gab einen eben so leicht abfließenden Syrup wie die erste. Besondere Versuche zeigten, daß die Rübenfaser in der Wärme einen größeren Theil der Eiweißsubstanzen und der Salze des Saftes zurückhält als in der Kälte. Payen fand in dem wie gewöhnlich erhaltenen Pressrückstand (I) und in dem nach Champonnois' Verfahren (II) im trockenen Zustand in 100 Th. :

	I	II
Zucker	48,5	31,5
Salze	3,5	6,5.

L. Morgenstern (5) bewirkt die Scheidung des Rohsaftes durch schwefels. Magnesia. Eine Beschreibung Seines Verfahrens ist bis jetzt nicht gegeben.

Zum Raffiniren der Rohzucker behandelt C. Woess-

(1) Compt. rend. LXVI, 556. — (2) Bull. soc. chim. [2] XI, 264; aus Bull. de la société d'encouragement 1866, Juli, 418 in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 498. — (3) Jahresber. f. 1867, 934. — (4) Jahresber. f. 1860, 704. — (5) Dingl. pol. J. CXC, 479.



**Zucker.** tyn (1) dieselben bei 20 bis 30° mit einer, je nach ihrer Färbung von einigen Tausendtheilen bis zu einigen Procenten steigenden Menge Kalk in der Form von dünnem Brei, dann bis zur völligen Sättigung des Kalks mit Kohlensäure, erhitzt zum Sieden und filtrirt. Die so erhaltenen Lösungen sollen klar und eben so farblos sein als die mit Blut oder Eiweiß behandelten, keinen Beigeschmack haben und sich gut versieden. Woestyn nimmt an, daß die gelösten färbenden Substanzen mit dem kohlens. Kalk bei dessen Bildung eine Verbindung eingehen, die durch überschüssige Kohlensäure nicht zersetzt werde.

Boivin und Loiseau (2) schlagen für die Abscheidung des Zuckers aus Syrupen oder Melassen das folgende Verfahren vor. Man setzt dem Syrup eben so viel Kalk (als breiiges Hydrat) zu als sein Zuckergehalt beträgt, leitet unter Umrühren Kohlensäure ein, bis sich ein reichlicher Niederschlag gebildet hat, fügt dann allmählig Kalkwasser zu (auf 120 Kil. Zucker und 120 Kil. Kalk 20 Liter) und unterbricht den Kohlensäurestrom, wenn die Flüssigkeit im Liter noch etwa 3 Decigram. Kalk gelöst enthält. Man erwärmt nun auf etwa 75° und filtrirt. Der Niederschlag ist in schwachem Kalkwasser unlöslich und besteht nach den genannten Chemikern aus 43 Th. Zucker, 40 Th. Kalk und 17 Th. Kohlensäure. In der Flüssigkeit bleiben die Salze und ein um so größerer Antheil des Zuckers gelöst, je weniger concentrirt der Syrup war (20 pC. bei Melassen, 50 pC. bei Rübensäften). Sie soll bei späteren Operationen zum Verdünnen der Mischung oder zum Löschen des Kalks benutzt werden. — Ueber Dubrunfaut's Verfahren (3), den Zuckergehalt der Melassen

(1) Compt. rend. LXVI, 891. — (2) Aus Armengaud's génie industriel 1868, 21 in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 501. — (3) Jahresber. f. 1865, 890; f. 1867, 936.

durch Dialyse zu gewinnen, liegen weitere Berichte vor Zucker.  
von L. Tauassig (1) und C. Stammer (2).

E. Monnier (3) machte Mittheilung über das Bleichen der Rohzucker mittelst gasförmiger schwefliger Säure.

Zur raschen (annähernd richtigen) Ableitung des Zuckergehaltes aus dem specifischen Gewicht einer Zuckerlösung giebt E. F. Anthon (4) die folgende Tabelle :

<i>Dichte</i>	<i>Zusammensetzung in 100 Thl.</i>		
	der bei 17°,5 gesättigten Zuckerlösung :		
	Zucker	Nichtzucker	Wasser
1,8300	66,66	0	33,84
1,8322	64,85	2,66	32,49
1,8384	63,70	5,29	31,01
1,8446	62,65	7,76	29,68
1,8509	61,42	10,13	28,45
1,8572	60,28	12,48	27,24
1,8636	59,14	14,67	26,19
1,8700	58,00	16,82	25,18
1,8764	56,85	18,87	24,28
1,8829	55,70	20,77	23,53
1,8894	54,56	22,59	22,85
1,8959	53,42	24,36	22,22
1,4025	52,28	25,98	21,74
1,4092	51,14	27,56	21,30
1,4059	50,00	29,00	21,00

Weitere Angaben von Anthon beziehen sich auf die wahrscheinliche Ursache der Melassebildung (5), auf Versuche, den Rohzucker durch Decken mit reineren Syrupen vollständig zu raffiniren (6), auf das specifische Gewicht der bei 17°,5 gesättigten Zuckerlösung (7) und auf die Be-

(1) Aus Verhandlungen und Mittheilungen des niederösterreichischen Gewerbevereins 1868, Nr. 10 und 16 in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 148.

— (2) Aus Stammer's Jahresber. für Zuckerfabrikation VII, 304 in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 154. — (3) Aus Journal des fabricants de sucre IX, 17 in Bull. soc. chim. [2] X, 827; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 503; Chem. News XVII, 234. Eine Zusammenstellung der auf die Extraction und Raffinerie des Zuckers bezüglichen Veröffentlichungen findet sich in Chem. Centr. 1868, 993. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 185; Chem. Centr. 1868, 1007. — (5) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 189; Chem. Centr. 1868, 998. — (6) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 247. — (7) Eben-  
dasselbst, 246.

**Zucker** rechnungsweise der Analysen von Zuckerproducten (1). Wir müssen bezüglich derselben auf die Abhandlungen verweisen.

C. Stammer (2) beschrieb einen Trockenapparat zur Bestimmung des Wassergehaltes von Füllmassen und Syrupen. Taussig (3) besprach das bei der Melassimetrie (4) einzuhaltende Verfahren; C. Stammer (5) eine Methode für die Berechnung der Ausbeute in Zuckerfabriken.

M. Jacobsthal (6) hat die Löslichkeit einiger schwer löslichen Salze — des kohlens., schwefels., oxals., citrons. und basisch-phosphors. Kalkes und der kohlens. Magnesia — in Zuckerlösungen von verschiedenem Gehalt bestimmt und gefunden, daß mit Ausnahme der kohlens. Magnesia alle diese Salze sich in Zuckerlösungen weniger als in reinem Wasser lösen, und zwar um so weniger, je concentrirter die Zuckerlösungen sind (7). Bezüglich der von Ihm gefundenen Zahlenwerthe verweisen wir auf die Originalabhandlung.

**Knochen-  
kohle.**

V. Wallace (8) theilte Beobachtungen über Bereitung und Zusammensetzung der Knochenkohle mit. E. F. Anthon (9) fand, daß sowohl Knochenkohle als die sich

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 244. — (2) Dingl. pol. J. CXC, 474. — (3) Bull. soc. chim. [2] IX, 76. — (4) Jahresber. f. 1867, 932. — (5) Dingl. pol. J. CXC, 402. — (6) Aus Zeitschr. des Vereins für Rübensuckerindustrie im Zollverein 1868, 649 in Zeitschr. Chem. 1869, 150. — (7) Vgl. in Bezug auf schwefels. Kalk die entgegenstehenden Angaben von Sostmann, Jahresber. f. 1867, 985. — (8) Chem. News XVII, 249; J. pr. Chem. CV, 814. — (9) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 72; Chem. Centr. 1868, 1003. Anthon beschreibt an dieser Stelle noch einige auf das Verhalten der Kohle zu Farbstoffen bezügliche Versuche. Knochenkohle, die mit Cochenille- oder Fernambueroth gesättigt war, gab bei successivem erschöpfendem Waschen mit Wasser, Zuckerlösung, schwacher und concentrirter Sodalösung an jedes dieser Lösungsmittel einen Theil und an Aetzlauge den Rest des absorbirten Farbstoffs ab.

ganz ähnlich verhaltende Braunkohle, der bisherigen Annahme entgegen, in verdünnten Zuckerlösungen ein größeres Absorptionsvermögen für fremde Substanzen hat, als in concentrirten. Derselbe (1) hält überhaupt die Knochenkohle in der Zuckerraffinerie für entbehrlich. Nach Versuchen von C. Stammer (2) giebt die Betriebsknochenkohle an Salzsäure nicht die für diese berechnete Menge von Kalk ab; statt 2,01 pC. kohlens. Kalk wurden in einer Versuchsreihe (neben Spuren von phosphors. Kalk) nur 1,26 pC., statt 6,2 pC. in einer anderen nur 2,8 pC. ausgezogen, überhaupt aber um so mehr, je feiner die Kohle zertheilt war. Durch die Behandlung mit Säure wird das Entfärbungsvermögen der Kohle erhöht, jedoch nicht proportional dem entzogenen Kalk. Da sie nach dem Glühen schon durch Behandlung mit schwach angesäuertem Wasser (wodurch fast kein Kalk gelöst wird) ein (um  $\frac{1}{10}$  und darüber) größeres Entfärbungsvermögen erhält und auch durch bloßes Zerkleinern wirksamer wird, so scheint die Entkalkung für diese Eigenschaft von geringerer Bedeutung zu sein als der Aggregatzustand und die Beschaffenheit der Oberfläche.

Knochen-  
kohle.

J. C. Lerner (3) hat einige Versuche über den Einfluß der Dauer des Weichprocesses auf die Ausbeute an Malz veröffentlicht. Zusatz von 0,1 pC. Schwefelsäure zum Weichwasser verringerte dieselbe um etwas (und zwar besonders den Dextringehalt); ein Zusatz von 0,5 pC. Chlorkalk, bestimmt der Schimmelbildung zu begegnen, zeigte diese Wirkung nicht. — Lerner hat hierbei beobachtet, daß die Zellwände der keimenden Gerste resorbirt werden, „so daß der Zelleninhalt frei zu Tage tritt und dem saccharificirenden Einfluß der Diastase zugänglich wird.“

Malz.

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 197; Chem. Centr. 1868, 1001. —

(2) Dingl. pol. J. CLXXXVII, 64; Chem. Centr. 1868, 1002. —

(3) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 324; Chem. Centr. 1868, 1029.

Ber.

C. Prandtl (1) machte Mittheilung über die Untersuchung des Biers und den Vergährungsgrad der Münchener Sommerbiere.

J. Gschwaendl (2) hat die von Reischauer (3) festgestellte Thatsache, daß bei der Gährung der Bierwürze ein erheblicher Theil ihres Dextringehaltes zur Alkoholbildung beiträgt, durch eine Reihe von Bestimmungen bestätigt, welchen wir die auf das Verhältniß zwischen Dextrin, Zucker ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) und Alkohol bezüglichen Daten entnehmen. Die untersuchten Würzen und Biere waren nach folgenden Braumethoden erhalten. I Decoctionsverfahren; II Bock; III Satzverfahren; IV sogen. englisches Verfahren; V mit Stärkmehlzusatz (50 Pfund auf 500 Pfund Malz); VI Infusionsverfahren. Es betrug:

	in der Würze:					
der Procentgehalt	I	II	III	IV	V	VI
an Zucker	4,85	7,10	4,37	5	5,31	5,36
an Dextrin	6,24	8,60	7,61	7,7	6,23	6,68
	in der vergohrenen Würze (nach der Bottichgährung):					
an Alkohol	2,81	3,38	2,94	2,96	3,08	3,13
an Zucker	1,58	2,32	1,46	1,68	1,59	1,33
an Dextrin	4,61	6,91	4,77	5,26	4,56	4,80.

Berechnet man den dem Alkohol entsprechenden Zucker nach der Gay-Lussac'schen Gleichung (180 Th.  $C_{12}H_{22}O_{11}$ : 92 Th.  $C_4H_6O_2$ ), so ergeben sich für die vergohrenen Würzen folgende Werthe (mit a ist der für die Bildung des Alkohols verbrauchte, mit b der rückständige Zucker bezeichnet):

	I	II	III	IV	V	VI
Alkohol	2,81	3,38	2,94	2,96	3,08	3,13
Zucker a)	5,50	6,61	5,75	5,79	5,93	6,12
b)	1,58	2,32	1,46	1,68	1,59	1,33
im Ganzen	7,08	8,93	7,21	7,47	7,52	7,45
Dextrin	4,61	6,91	4,77	5,26	4,56	4,80.

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 396. — (2) N. Rep. Pharm. XVII, 577; Chem. Centr. 1868, 1031. — (3) Jahresber. f. 1862, 684.

Das Verhältniß zwischen Zucker und Dextrin vor der Vergähmung a) und nach derselben b) ist demnach, wenn der Alkoholgehalt des vergohrenen Productes auf Zucker ( $C_{12}H_{12}O_{12}$ ) reducirt und das für die Umwandlung des Dextrins in Zucker erforderliche Wasser in Rechnung gebracht wird, das folgende :

Bier.

I			II			III		
	a	b		a	b		a	b
Zucker	1	1,409	1	1,261	1	1,690		
Dextrin	1,826	0,919	1,211	0,976	1,740	1,118		
Wasser	0,041	—	0,026	—	0,069	—		

IV			V			VI		
	a	b		a	b		a	b
Zucker	1	1,469	1	1,374	1	1,405		
Dextrin	1,457	1,034	1,171	0,834	1,270	0,805		
Wasser	0,047	—	0,037	—	0,040	—		

L. de Martin (1) fand es für die Güte des Weins vorthellhaft, sowohl von dem gährenden Most als von dem vergohrenen Product die Luft abzuschließen (2).

Wein.

C. Zulkowski (3) beschrieb die Bestimmung der Ausbeute an Maischextract aus Malz und Getreide. — W. Schultze (4) hat nachgewiesen, daß die in der Maische stets enthaltene Milchsäure durch die gewöhnliche Milchsäuregährung gebildet wird, deren Ferment aus dem Staub entsteht, welcher durch die Luft oder die angewandten Rohstoffe zugeführt wird. Das zuweilen in der Säureungsperiode eintretende heftige Aufgähren der Maische

Weingeist.

(1) Compt. rend. LXVI, 863; Dingl. pol. J. CXCI, 411. — (2) Zur Conservirung des Weins fand eine von der französischen Regierung ernannte Commission nach de Lapparent's Bericht (Ann. chim. phys. [4] XV, 107; J. pharm. [4] IX, 43; Dingl. pol. J. CXCH, 245) Pasteur's Methode (Jahresber. f. 1865, 827) zweckmäßig. Für den überseeischen Transport ist der wieder erkaltete Wein mit 1 pC. Alkohol zu versetzen. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 238; Chem. Centr. 1868, 942. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXVII, 501; CXC, 141.

Weingeist. ist nach Ihm ebenfalls nur eine intensivere Milchsäuregährung. Wenn es sich um die Gewinnung von Weingeist oder Prefshefe handelt, so ist diese Milchsäurebildung — durch Abkürzung der Säurungsperiode und Abkühlung — auf das geringste Maass zu beschränken, weil sie die stickstoffhaltigen Nährstoffe der Alkoholhefe verbraucht und schon geringe Mengen von Milchsäure (2 pC.) die weitere Entwicklung der Alkoholhefe hindern. Selbst bei einem noch viel kleineren Gehalt wird die alkoholische Gährung verlangsamt und geschwächt.

W. Schultze (1) hat ferner über die Darstellung von Maisspiritus in grossem Maassstabe berichtet. Durch 64 stündige Gährung der mit Malz saccharificirten Maische (in welcher etwa der vierte Theil des Zuckers zurückerblieb) erhielt Er eine Ausbeute, die auf 1 preuss. Pfund Maismehl 0,097 Quart Alkohol (2) (auf 1000 Grm. Mais 237 CC. Alkohol) entsprach. A. Bergsträsser (3), welcher Seine Erfahrungen über diesen Gegenstand ebenfalls beschrieben hat, erhielt vom Zolcentner Mais 30 bis 36 Liter 50procentigen Weingeist. — Auch über die Gährung der Melasse und die Gewinnung von Weingeist aus derselben hat Schultze (4) Bemerkungen mitgetheilt.

F. Reiset (5) besprach die sogen. salpetrige Gährung, welche in Rübensaft und Melasse neben der alkoholischen zuweilen und namentlich dann eintritt, wenn der Saft nicht entschieden sauer ist. Die Alkoholbildung verlangsamt sich und hört nach Beendigung der reichlichen Entwicklung von salpetriger Säure ganz auf; der Zucker geht alsdann rasch in Milchsäure über. Diese Gährung findet

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 504; Chem. Centr. 1868, 1036. —

(2) 1 preuss. Pfund = 467 Grm., 711; 1 preuss. Quart = 1145 CC. —

(3) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 254; Chem. Centr. 1868, 1035. —

(4) Dingl. pol. J. CXG, 69. — (5) Compt. rend. LXVI, 177; Chem. Centr. 1868, 989; Zeitschr. Chem. 1868, 224; Dingl. pol. J. CXG, 981; Bull. soc. chim. [2] X, 55.

nicht statt, wenn der Saft eine Menge von freier Säure enthält, welche mindestens 3 Grm. Schwefelsäurehydrat im Liter entspricht.— Reiset glaubt, daß die salpetrige Säure nicht durch Reduction der Salpetersäure, sondern durch Oxydation aus dem Ammoniakgehalt des Saftes entsteht, der nach Seiner Bestimmung durchschnittlich 0,634 Grm. im Liter beträgt. Th. Schlösing (1) vermuthet dagegen, daß die Bildung der salpetrigen Säure durch Reduction von Salpetersäure erfolgt und theilt einige ältere Versuche mit, nach welchen die Salpetersäure durch faulende organische Substanzen, sobald die Mischung neutrale oder alkalische Reaction angenommen hat, unter Entwicklung von Stickoxydul und Stickoxyd (in faulendem Tabak nur von Stickoxydul) und in gleicher Weise auch bei der Milchsäuregährung des Zuckers zugesetzter Salpeter (unter Bildung von Stickoxyd und Stickoxydul aber ohne Entwicklung von Wasserstoff, wenn die Menge des Salpeters genügt) zersetzt wird (2). Durch Ansäuern kommen diese Reactionen zum Stillstand. — A. Béchamp (3) ist der Ansicht, daß die Reduction der (gebundenen) Salpetersäure durch ein organisirtes Ferment (Microzyma) bewirkt wird. — Dubrunfaut (4) kam bei älteren Versuchen über denselben Gegenstand zu dem Resultat, daß die sogenannte salpetrige Gährung immer eine Folge der Milchsäuregährung ist und daß sie in den Melassen nur dann auftritt, wenn eine ungenügende Menge von Hefe angewendet wurde. Die gebildete Milchsäure zersetze die salpeters. Salze und die freie Salpetersäure werde dann in der Mischung zu Stickoxyd reducirt. Zusatz von Mineralsäuren vor der Gährung wirkt nach Ihm

Weingelst.

(1) Compt. rend. LXVI, 237; Bull. soc. chim. [2] X, 56; Chem. Centr. 1868, 940; Dingl. pol. J. CXC, 583. — (2) Die Mischung für die Milchsäuregährung war mit doppelt-kohlens. Natron versetzt. — (3) Compt. rend. LXVI, 547; Chem. Centr. 1868, 941. — (4) Compt. rend. LXVI, 257; Chem. Centr. 1868, 941; Bull. soc. chim. [2] X, 54.



**Wahrgel.** nur insofern vortheilhaft, als die saure Reaction der Flüssigkeit die Entwicklung der alkoholischen Hefe begünstigt.

W. Siemens (1) beschreibt einen von Siemens und Halske construirten Alkohol-Meßapparat, welcher bestimmt ist, anzugeben, wieviel Spiritus seit einer letzten Beobachtung durch ihn geflossen ist und wie viel absoluter Alkohol in diesem enthalten war.

**Hefe.** Wie Payen (2) berichtet, fanden Champion und Pellet in Wiener Pilshefe (3) 75 pC. Wasser, 7,7 pC. Stickstoff und 3,46 pC. öliges, verseifbares Fett; die übrigen näheren Bestandtheile wurden nicht bestimmt. Die trockene Hefe gab 8,1 pC. Asche von der folgenden Zusammensetzung :

PO <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	KO	NaO	MgO	CaO	HO *)	Cl, SO <sub>2</sub>	X **)
46,9	1,8	22,3	15,9	5,0	1,3	4,4	Spuren	2,4

\*) „Mit den Phosphaten verbundenes Wasser“.

\*\*) Eisenoxyd und nicht bestimmte Substanzen.

E. Ostersetzer (4) und J. J. Pohl (5) beschrieben die Verunreinigungen der Bierhefe.

**Essig.** M. Reimann (6) beschrieb einen von Singer construirten „Patent-Essig-Generator“. Derselbe besteht im Wesentlichen aus mehreren über einander disponirten hölzernen Gefäßen, die durch eine größere Zahl von Röhren in Verbindung stehen. Das Essiggut fließt durch diese Röhren hindurch und die Luft tritt durch seitliche Oeffnungen derselben ein. Der ganze Apparat ist in ein Glashaus eingeschlossen.

**Wasser.** W. Skey (7) fand bezüglich der Klärung trüben thonhaltigen Wassers durch Alaunlösung, daß auch viele solche

(1) Dingl. pol. J. CLXXXVII, 295 mit Abbildung. — (2) Aus Dessen Précis de chimie industrielle, 5 ème édition, Paris 1867 in Dingl. pol. J. CXI, 152; Chem. Centr. 1868, 1055. — (3) Jahresber. f. 1866, 884. — (4) Dingl. pol. J. CXI, 237. — (5) Dingl. pol. J. CXI, 486. — (6) Dingl. pol. J. CXI, 814 mit Abbildung. — (7) Chem. News XVII, 159.

Salze, welche durch Wasser nicht zersetzt werden, wie die alkalischen und alkalisch-erdigen Chloride, schwefels. Natron und andere dieselbe Wirkung haben. F. Schulze (1) beschrieb das Weichmachen von hartem Wasser mittelst Kalkhydrat und kohlen. Natron, und das Desinficiren und Trinkbarmachen schlechten Wassers (2) durch Behandlung mit wenig Kalkmilch und übermangans. Kali, Abscheidung des Kalks aus der geklärten Flüssigkeit durch doppeltkohlen. Natron und Neutralisiren mit Salzsäure.

Wasser.

Sogenanntes Milchextract, das zu Cham in der Schweiz durch Eindampfen der mit Rohrzucker versetzten Milch im Vacuum bis zur Honigconsistenz bereitet wird, fand C. Karmrodt (3) in 100 Th. bestehend aus :

Milch.

Butter	8,67	Rohrzucker	40,48
Proteinsubstanzen	18,67	Unorgan. Substanzen	2,28
Milchzucker	10,82	Wasser	24,18.

Das (in zugelötheten Blechbüchsen verwahrte) Präparat ist eine extractförmige gelbliche Masse vom spec. Gew. 1,4088, in welcher unter dem Mikroskop neben den Butterkügelchen Krystalle von Rohrzucker und feine Gypsnadeln erkennbar sind und die an der Luft erst nach längerer Zeit ranzigen Geruch annimmt. In Wasser löst sie sich zu einer Mischung, die sich weniger leicht säuert als frische Milch, mit dieser aber (vom Zucker abgesehen) im Geschmack und im Verhalten beim Sieden übereinstimmt. Nach A. Vogel (4) scheidet die Lösung des Milchextractes beim Stehen nur wenig Rahm ab; ihr Gehalt an Harnstoff stimmt mit dem der frischen Milch (5) überein.

Nach Martin (6) läßt sich Fleisch in einer Atmo-

Conserviren  
des Fleisches.

(1) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 215. — (2) Ebendasselbst, 210. — (3) Arch. Pharm. [2] CXXXV, 218. — (4) N. Rep. Pharm. XVIII, 106. — (5) Jahresber. f. 1866, 747; f. 1867, 932. — (6) Compt. rend. LXVI, 869; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 384. Martin glaubt den Aether zur Conservirung menschlicher Leichname geeignet.

sphäre von Aetherdampf (durch Einwickeln in mit Aether getränkte Baumwolle und Verschluss in zugelötheten Blechbüchsen) conserviren. So conservirtes Fleisch behält aber nach wiederholtem Waschen noch Aethergeruch und zerfällt beim Kochen zu losen Fasern.

Fleischbrühe.

J. v. Liebig (1) hat darauf aufmerksam gemacht, dass mit Fleischextract bereitete Fleischbrühe mit der gewöhnlichen nur dann verglichen werden kann, wenn beide dieselbe Menge extractiver Fleischbestandtheile enthalten. Gewöhnliche Fleischbrühe ( $1\frac{1}{2}$  Liter aus 1 Pfund Fleisch mit Knochen, ohne weiteren Zusatz) ergab im Liter 7,699 Grm. bei  $100^{\circ}$  getrockneten Rückstand, welcher 62,6 pC. in 80procentigem Alkohol lösliche Bestandtheile enthielt. Ein Liter dieser Fleischbrühe entspricht demnach 8,55 Grm. amerikanischen Fleischextractes. Ein zweiter Versuch ergab für 1 Liter 7,2 Grm. amerikanisches Extract als Aequivalent. Ein Teller (300 CC.) der ersten Fleischbrühe entspricht demnach 2,565 Grm., ein Teller der zweiten 2,16 Grm. des amerikanischen Extractes. Den eigenthümlichen Geschmack der gewöhnlichen Fleischbrühe erhält die Lösung des Fleischextractes jedoch ebenfalls nur durch den für jene üblichen Zusatz von Fett, Kochsalz und Gemüsen. Liebig hat hierzu eine Vorschrift gegeben (2).

---

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 188; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 259; Bull. soc. chim. [2] X, 509; J. pharm. [4] VII, 387. — Vgl. ferner über Fleischextract Bemerkungen von Poggiale in J. Pharm. [4] VII, 172 und von Vogel, aus Württembergischer Staatsanzeiger durch polytechnisches Centralblatt 1867, 1194 in Chem. Centr. 1868, 399. — (2) Man bringt in 2 Quart (2,290 Liter) Wasser  $\frac{1}{2}$  Pfund grob zer Schlagene (Wirbel- oder Schenkelkopf-) Knochen oder auch 2 Loth Ochsenmark, setzt die Suppengemüse zu und kocht bis zum Weichwerden derselben. Die Knochen werden dann aus dem Gefäß genommen und 20 Grm. amerikanisches Fleischextract nebst der nöthigen Menge Kochsalz zugesetzt.

R. Fresenius (1) untersuchte das durch theilweise Verkohlung von Buchenholz dargestellte sogenannte Rothholz (2). Es hat eine braune Farbe, läßt sich wie gewöhnliches Holz bearbeiten, obwohl seine Festigkeit geringer ist und besitzt (die luftgefüllten Zwischenräume mit eingerechnet) das spec. Gewicht 0,54, während das des vollkommen trockenen Buchenholzes = 0,654 ist. Es ist sehr wenig hygroskopisch, sehr leicht entzündlich und verbrennlich. Die Analyse ergab :

Brenn-  
stoffe.  
Rothholz.

C	H	O*)	Asche **)	Wasser	Summe
52,66	5,78	36,64	0,43	4,49	100,00.

\*) Mit Spuren von Stickstoff.

\*\*) Kohlensäurefrei berechnet.

Die Wassermengen, welche durch die Verbrennung gleicher Gewichte dieses Rothholzes und trockenen Buchenholzes verdampft wurden, verhielten sich wie 100 : 54.

Um aus dem Holz eine größere Menge von Kohle zu gewinnen und diese dem Hochofenbetrieb zugänglicher zu machen, empfiehlt Gillot (3) die Verkohlung in Retorten auszuführen und so langsam zu leiten, daß dieselbe etwa 72 Stunden in Anspruch nimmt; die Ausbeute beträgt dann etwa 27 pC. vom Gewicht und 66 pC. vom Volum des Holzes. Gillot hat hierbei beobachtet, daß das Holz sich schon bei 100° verändert und daß die Verkohlung desselben mit einer Entwicklung von Wärme in seiner Masse verbunden ist, deren rasche Steigerung vermieden werden muß, da sie die Bildung flüchtiger Producte begünstigt. Vom Beginn der Destillation steigt die Menge der Essigsäure im Destillat, erreicht bei 218° ihr Maximum (48 pC.), sinkt dann wieder und verschwindet kurz vor dem Ende der Verkohlung. Durch fractionirte Aufsammlung des Destillates wird demnach die Gewinnung der concentrirten

Holzkohle.

(1) J. pr. Chem. CIII, 86; Zeitschr. Chem. 1868, 526. — (2) Aus der Fabrik des Vereins für chemische Industrie zu Mainz. — (3) Compt. rend. LXVI, 281.

Säure erleichtert. Im Ganzen liefert das Holz bei langsamer Verkohlung 7 bis 8 pC. Essigsäurehydrat.

Torf.  
Steinkohle.

F. Goppelsröder (1) untersuchte geprefsten Schweizerzertorf; J. Joffre (2) schottische bituminöse Kohle (Lanarkshire coal; Rigsid coal).

A. Scheurer-Kestner (3) hat, zum Theil in Gemeinschaft mit Ch. Meunier, die Steinkohlen einer physikalisch-chemischen Untersuchung unterworfen, um für die Berechnung der mit diesem Heizmaterial unter Dampfkesseln zu erreichenden Effecte eine Grundlage zu gewinnen. Wir stellen im Folgenden von den, dem Jahre 1868 angehörenden Resultaten, die sich auf die Verbrennungsproducte und die Verbrennungswärme der Steinkohle und den Zusammenhang der letzteren mit der chemischen Zusammensetzung beziehen, die vollständigeren Reihen zusammen, indem wir bezüglich der angewandten Untersuchungsmethoden auf die Abhandlungen verweisen.

1. *Verbrennungsproducte der Steinkohle.* — Um ein Gas von der durchschnittlichen Zusammensetzung zu erhalten, wurden mehrere hundert Kilogramme der Steinkohle unter einem Dampfkessel und zwar unter Zulassung gemessener Luftvolumen verbrannt, von dem in den Schornstein ziehenden Gasstrom während der ganzen Dauer der Verbrennung etwa  $\frac{1}{1000}$  in einen Aspirator gesogen, und aus diesem die zur Untersuchung nöthigen Mengen in ein Quecksilbergasometer gefüllt. — In der folgenden Tabelle ist unter C-dampf derjenige Kohlenstoff aufgeführt, der in dem Gase als Ruß und in der Form von Kohlenwasserstoffen enthalten ist, unter H sowohl der freie als der in Kohlenwasserstoffen enthaltene Wasserstoff. Beigesetzt sind die Mengen des in den verbrennlichen Gasen enthaltenen

(1) J. pr. Chem. CV, 120. — (2) Bull. soc. chim. [2] X, 8. — (3) Compt. rend. LXVI, 1047, 1220; LXVII, 659, 1002; Bull. soc. chim. [2] X, 101, 106, 439.

Kohlenstoffs und Wasserstoffs, beide ausgedrückt in Pro-<sup>Steinkohle.</sup>centen des verbrannten Antheils.

I bis VIII Steinkohle von Ronchamp; IX bis XIII Kohle von Saarbrücken und zwar IX und X von Friedrichsthal; XI von Duttweiler; XII von Louisenthal und XIII von Altenwald. — Auf den Quadratdecimeter Rostfläche wurde in der Stunde für VIII 166 Grm. Kohle, für VI 230 Grm., für I, IV, V 400 Grm., für II und III 470 Grm., für IX bis XIII 500 Grm., für VII 925 Grm. Kohle verbrannt.

Zusammensetzung der Verbrennungsgase in 100 Vol.							Ueberschüssige Luft Vol.	Unverbrannter	
	N	CO <sub>2</sub>	O	C-Dampf	H	CO		Kohlenstoff pC.	Wasserstoff pC.
I	80,88	14,87	1,41	1,15	1,35	0,84	6,66	18,8	23,7
II	80,60	14,16	2,18	0,98	1,11	0,97	10,47	18,5	18,5
III	80,66	14,68	2,80	0,49	0,56	0,86	13,32	11,9	10,5
IV	81,52	13,84	3,77	0,46	0,91	?	17,61	6,8	19,5
V	80,23	13,43	4,42	0,32	1,41	0,24	20,94	6,3	24,5
VI	80,84	12,89	5,53	0,28	0,96	?	26,18	4,6	22,3
VII	79,76	10,87	8,99	0,19	0,19	?	42,84	3,1	6,3
VIII	79,86	8,23	11,55	0,04	0,52	?	53,78	0,9	18,1
IX	80,09	13,75	4,59	0,71	0,86	?	21,86	10,1	18,1
X	80,72	11,30	7,43	0,29	0,26	?	35,29	5,1	4,9
XI	80,88	12,88	5,00	0,30	0,53	0,41	23,75	5,6	10,3
XII	80,44	11,91	6,67	0,18	0,15	0,65	36,17	7,5	2,9
XIII	80,75	13,80	3,88	0,92	0,55	0,60	16,06	17,6	9,2

Diese Zahlen zeigen, daß in den Verbrennungsproducten die brennbaren Gase zwar in dem Maße zunehmen, wie der Luftzutritt beschränkt wird, daß sie aber auch bei großem Ueberschuß an Luft (wohl wegen ungenügender Mischung) nicht vollständig verschwinden. Bei Anwendung von 8 bis 9 Cubikmeter Luft für 1 Kilogramm der Steinkohle von Ronchamp gehen 6 bis 18 pC. des verbrannten Kohlenstoffs in die verbrennlichen Gase über, mit 10 bis 12 Cubikmetern Luft 4 bis 7 pC., bei noch stärkerem Luftzutritt nur 0,9 bis 4 pC. Für die Kohle von Saarbrücken ist dieser Verlust an Kohlenstoff noch größer, der an Wasserstoff dagegen kleiner. Der als Ruß abgeschiedene Kohlenstoff (der in einer mit einem Asbestpfropfen versehenen Glasröhre gesammelt und als Kohlensäure bestimmt wurde) betrug bei starkem Luftzutritt für Kohle von Ronchamp 0,48 pC., bei schwächerem 1,27 pC. des verbrannten Kohlenstoffs, für Kohle von Saarbrücken etwa 2 pC.

Steinkohle.

2. *Zusammensetzung und Verbrennungswärme.* — Zur Bestimmung der Verbrennungswärme wurde die Steinkohle im Platingefäß des Calorimeters in einem Strom einer Mischung gleicher Volume Luft und Sauerstoff verbrannt (mit reinem Sauerstoff wurde Ruß gebildet) und sowohl die in geringer Menge entweichenden brennbaren Dämpfe (welche durch Kupferoxyd verbrannt wurden) als der Rückstand von Coaks und Asche bestimmt und in Rechnung gebracht (1). — Die Tabelle A giebt die Zusammensetzung der Kohle im Ganzen, Tabelle B die der wasser- und aschenfreien Kohle und die für diese berechnete Verbrennungswärme.

I bis IV verschiedene Sorten Steinkohle von Ronchamp; V bis XI Steinkohle von Saarbrücken und zwar V von Duttweiler; VI von Altenwald; VII von Heinitz; VIII von Friedrichsthal; IX von Louisensthal; X von der Grube von der Heidt; XI von Sulzbach; XII Steinkohle von Blansy, qualité tout venant Montceau; XIII von Blansy, qualité petit Marlborough anthraciteux; XIV von Creusot, qualité anthraciteuse.

A. Zusammensetzung der Steinkohlen in 100 Th. :						Von 100 Th. Kohlenstoff sind	
	C	H	N	O	Asche	Wasser	fix : in flüchtigen Verbindungen enthalten :
I	76,4	4,4	1,0	8,0	15,0	0,2	80,7 19,8
II	73,1	3,8	1,0	4,9	16,2	1,0	81,0 19,0
III	76,2	4,0	1,0	5,9	12,8	0,66	81,7 18,3
IV	68,6	4,0	1,0	4,7	20,8	0,80	85,4 14,6
V	71,2	4,1	0,6	9,0	13,2	1,7	75,0 25,0
VI	69,3	4,3	0,6	9,8	13,5	2,5	76,3 23,7
VII	70,3	4,3	0,5	11,5	11,6	1,8	76,4 23,6
VIII	67,9	4,1	0,5	13,6	13,7	1,0	74,0 26,0
IX	64,7	4,3	0,5	14,6	12,3	3,6	73,0 27,0
X	70,64	4,54		11,65	10,46	2,71	— —
XI	73,27	4,55		10,09	10,46	1,68	— —
XII	66,60	4,43		13,72	10,28	4,97	— —
XIII	67,04	3,62		6,38	20,95	2,01	— —
XIV	87,86	3,47		8,85	3,63	1,76	— —

(1) Der in den Coaks enthaltene Kohlenstoff wurde mit 8080 Wärmeinheiten für den Gramm, der Wasserstoff mit 35000 Wärmeinheiten und das Kohlenoxyd mit 2400 Wärmeinheiten berechnet. — Für reine

## B. Zusammensetzung

	der aschen- und wasser- freien Kohle, in 100 Th. :				der flüchtigen Be- standtheile d. Kohle, in 100 Th. :				Verbrennungs- wärme	
	C	H	N	O	C	H	N	O	Berech- net	Gefun- den
I	89,9	5,0	1,8	3,7	68,4	18,6	4,9	13,1	8909	9168
II	88,4	4,4	1,2	6,0	59,1	15,5	4,2	21,1	8572	9081
III	87,4	4,5	1,1	6,9	56,0	16,3	4,0	23,7	8403	9117
IV	87,5	5,1	1,8	6,1	50,5	20,2	5,3	24,0	8398	8946
V	83,8	4,6	0,7	10,9	56,4	12,4	1,9	29,2	7972	8724
VI	88,1	4,7	0,7	11,8	58,8	13,0	1,9	31,3	7893	8633
VII	80,5	4,7	0,7	14,1	49,8	12,3	1,7	36,7	7619	8487
VIII	79,0	4,7	0,6	15,8	49,4	11,2	1,4	37,9	7405	8457
IX	76,9	4,7	0,6	17,8	47,8	10,8	1,4	40,0	7145	8215
X	81,56	4,98	13,46						7796	8462
XI	88,05	4,95	12,00						7654	8451
XII	76,96	5,01	18,08						7744	8825
XIII	87,02	4,72	8,26						8840	9100
XIV	92,36	3,66	3,98						8584	9412

Für sämtliche Kohlen ist die gefundene Verbrennungswärme größer als die berechnete und zwar selbst dann, wenn bei der Berechnung der Sauerstoffgehalt nicht in Betracht gezogen und der Wasserstoff als frei angenommen wird. Da die Verbrennungswärme mit dem Kohlenstoffgehalt des flüchtigen Antheils steigt, so muß geschlossen werden, daß die Steinkohlen Verbindungen enthalten, deren Bildung unter Wärmeabsorption stattfand. Die Allgemeinheit dieses Verhaltens vorausgesetzt, ergibt sich daraus zugleich, daß der Wärmeverlust bei der technischen Verbrennung der Steinkohle noch größer ist als bisher angenommen wurde.

Nach E. Richters (1) erfährt Steinkohle, wenn sie gepulvert und getrocknet auf 180 bis 200° erhitzt wird, durch Aufnahme von Sauerstoff eine Gewichtszunahme,

Holz Kohle fanden Scheurer-Kestner und Meunier bei vorläufigen Versuchen die Verbrennungswärme = 8108 Wärmeeinheiten, der von Favre und Silbermann angenommenen Zahl 8080 nahe kommend. —

(1) Dingl. pol. J. CXG, 398; Bull. soc. chim. [2] XII, 71.



**Steinkohle.** die in etwa 20 Stunden ihr Maximum erreicht, worauf bei weiterem Erhitzen das Gewicht sich wieder verringert. Gleichzeitig mit der Bindung (1) des Sauerstoffs wird ein kleiner Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in der Form von Kohlensäure und Wasser ausgeschieden. Kohle von der Carl Georg Victor Grube zu Waldenburg nahm z. B. bei 12 stündigem Erhitzen um 25 pC. zu und ergab die folgenden Daten :

	Spec. Gew.	Zusammensetzung in 100 Th. :			
		C	H	O u. N	Asche
der getrockneten Kohle	1,327	84,69	3,97	5,38	6,01
„ erhitzen Kohle	1,495	78,44	2,62	13,50	5,44
Zusammensetzung d. erhitzen Kohle:					
im Ganzen (104,25 Th.)					
		81,78	2,78	14,07	5,67.

Durch das Erhitzen waren demnach 2,91 pC. Kohlenstoff und 1,24 pC. Wasserstoff verschwunden. — So erhitze Kohle unterscheidet sich zwar im Ansehen nicht von der getrockneten, weicht aber von derselben nicht nur durch ihr erhöhtes spec. Gewicht und ihre Zusammensetzung, sondern auch durch größere Hygroscopicität und durch ihr Verhalten in höherer Temperatur ab. Der trockenen Destillation unterworfen liefert sie, und zwar bei raschem Erhitzen unter stürmischer Gasentwicklung, im Anfang saure und erst später alkalische Dämpfe, die mit nicht leuchtender Flamme brennen; Theer wird bei der Destillation nicht erhalten und in der Retorte bleibt ein pulveriger Rückstand.

**Verschiedene Brennstoffe.**

B. H. Paul (2) erörterte die Frage der Zweckmäßigkeit der Anwendung von Petroleum und ähnlichen öligen Substanzen als Heizmaterial.

(1) Dafs der Sauerstoff von der Kohle chemisch gebunden wird, hat Richters in einer späteren Abhandlung (Dingl. pol. J. CXCVIII, 51) gezeigt, welche im Jahresbericht für 1869 zu besprechen ist. — (2) In Seiner Schrift : On liquid fuel. London 1868.

Guérard-Deslauriers (1) beschrieb ein Verfahren zur Analyse der aus Kohlenklein und Theer bereiteten Brennstoffe.

C. Schinz (2) hat Seine pyrotechnischen Mittheilungen fortgesetzt. W. J. Macquorn Rankine (3) erörterte die Berechnungsweise der mit verschiedenem Brennmaterial zu erhaltenden Wärmeeffecte. Porion (4) wurde ein Verfahren zum Verdampfen von Flüssigkeiten mittelst der verlorenen Wärme der Feurungsgase patentirt. N. Lebedeff (5) leitet, um die verloren gehende Ueberhitze von Herden und Oefen nutzbar zu machen, die Verbrennungsgase theilweise in einen aus feuerfester Masse bestehenden, „mit kohlenstoffhaltigem Material“ gefüllten Cylinder, theilweise durch einen diesen Cylinder umgebenden und zum Erhitzen desselben bestimmten Mantel. Die Kohlensäure und der Wasserdampf der Herdgase werden im Cylinder zu Kohlenoxyd und Wasserstoff reducirt; das aus demselben entweichende Gas ist daher als Brennmaterial anwendbar.

Heizung.

H. Sainte-Claire Deville und Troost (6) haben gezeigt, daß gusseiserne, zum Dunkel- oder Hellrothglühen erhitzte Oefen von den Verbrennungsgasen durchdrungen werden. Bei der Untersuchung der Luft, welche aus dem Zwischenraum zwischen einem solchen geheizten Ofen und dem darüber befindlichen gusseisernen Mantel durch eine Gasuhr angesogen wurde (7), fanden Sie für 1000 Liter

Einfluß der  
Heizung auf  
die Zimmer-  
luft.

(1) Aus Bulletin de la société d'encouragement 1867, 637 in Bull. soc. chim. [2] IX, 168. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 39. — (3) Nach dem Engineer aus der deutschen Industriezeitung 1868, Nr. 4 u. 5 in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 42. — (4) Aus Annales du génie civil 1867, 36 in Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 28. — (5) Aus Mechanic's Magazine 1868, April, 317 in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 378. — (6) Compt. rend. LXVI, 83; Bull. soc. chim. [2] IX, 460; J. pharm. [4] VII, 261; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 136; Phil. Mag. [4] XXXV, 248; Sill. Am. J. [2] XLV, 392. — (7) Die Gase wurden zunächst von Kohlenoxyd und Wasser

Einfluß der  
Heizung auf  
die Zimmer-  
luft.

in verschiedenen Versuchen 0,680 bis 1,782 Liter Wasserstoff und Kohlenoxyd. Die Mengen dieser beiden Gase waren unter sich in keinem constanten Verhältnisse. Das Minimum des Wasserstoffs betrug für 1000 Liter 0,230, das Maximum 1,072 Liter; das Minimum des Kohlenoxyds 0,141, das Maximum 1,320 Liter. Im Ganzen enthielten die in 92 Stunden angesogenen 1057 Liter Luft 0,618 Liter Kohlenoxyd. — Deville und Troost schreiben der Beimischung dieser Gase die nachtheiligen Wirkungen zu, welche die Heizung mit gußeisernen Öfen nach neueren Angaben für die Gesundheit haben soll. Couliér (1) macht aber darauf aufmerksam, daß die von Deville und Troost gefundene Menge Kohlenoxyd für die (180 Cubikmeter betragende) Capacität des Raumes, in welchem sich der Ofen befand, nur 0,15 Cubikmillimeter in 1 Liter Luft ergibt, wenn eine fünfmalige Erneuerung der Luft in 24 Stunden angenommen wird, welcher geringe (wegen der Beimengung von Kohlenwasserstoffen vielleicht noch zu hoch gegebene) Gehalt der Gesundheit nicht nachtheilig sein könne (2).

P. Bolley (3) hat den Feuchtigkeitsgehalt der Luft in Zimmern, die durch Luftheizung erwärmt werden, nach Brunner's Verfahren bestimmt. In einem so geheizten Raum enthielt die (auf 16°,5 erwärmte) Luft 4,38 Gewichtsprocente (7,08 Vol.-pC.) Wasserdampf, während die äußere, vor dem Fenster aufgefangene (von 5°,5) 4,23 Gewichtsprocente (6,84 Vol.-pC.) ergab. Bei dem Vergleich dreier anderen mit Luft geheizten Zimmer und eines vierten, durch einen Kachelofen etwa gleich erwärmten zeigte sich

befreit, dann über glühendes Kupferoxyd geleitet und die so gebildeten Mengen von Kohlensäure und Wasser bestimmt. — (1) J. pharm. [4] VIII, 246. — (2) Couliér empfiehlt die geheizten Räume durch Verdampfung von Wasser feucht zu erhalten. — (3) J. pr. Chem. CIII, 497. Bolley beschreibt hier noch einige Versuche zur Ermittlung der durch die Luftheizung bewirkten Ventilation.

in Bezug auf den Feuchtigkeitszustand kein Unterschied. Das Gefühl von Trockenheit, das in mit Luft geheizten Räumen zuweilen empfunden wird, beruht demnach entweder auf relativer Trockenheit, wenn die Luft sehr heiß einströmt, oder auf der Suspension aufgewirbelter Staubtheilchen.

Einfluss der  
Heizung auf  
die Zimmer-  
luft.

B. Silliman (1) untersuchte sogen. Oberflächenöl (surface oil) vom Lake Barbara (Californien) auf die durch Destillation daraus zu erhaltenden Oele, insbesondere diejenigen von geringerem specifischen Gewicht, welche aus dem schwersten Destillat durch wiederholtes Destilliren unter gewöhnlichem oder höherem Druck entstehen. Paraffin fand Er in diesem Oele nicht.

Leucht-  
stoffe.  
Petroleum.

H. Sainte-Claire Deville (2) hat eine Untersuchung über die Anwendbarkeit der Mineralöle zu Heizzwecken begonnen und als erstes Resultat derselben über die Zusammensetzung einer Anzahl von Erdölen und Theerölen, ihr spec. Gewicht, ihre Ausdehnbarkeit, ihr Verhalten bei der fractionirten Destillation und theilweise über ihre specifische Wärme berichtet. Wir entnehmen Seiner Abhandlung die folgenden Daten.

Untersucht wurden: 1) Oel von White Oak (Westvirginien), als Schmieröl benutzt; 2) von Burning Springs (Westvirginien), zur Fabrication von Leuchtölen dienend; 3) von Oil-Creek (Pennsylvanien); 4) von Ohio, schwarz, sählüssig; 5) vom Alleghany (Pennsylvanien); 6) pennsylvanisches Petroleum des Handels, schwarz, blau fluorescirend; 7) schweres Oel der Pariser Gasgesellschaft (aus Steinkohlen); 8) Petroleum von Salo (Parma); 9) von Dandang-Ilo (Java); 10) von Tjibodas-Fanggah (Java); 11) von Gogor (Java); 12) destillirtes Oel von Bechelbronn (Elsass).

(1) Chem. News XVII, 171; Bull. soc. chim. [2] X, 77. —  
(2) Compt. rend. LXVI, 442 (vgl. auch S. 453, 454); Dingl. pol. J. CLXXXIX, 50.

	Procentische Zusammen- setzung			Specifisches Gewicht			Ausdehnungs- coefficient
Leichte Oele	C	H	O	bei 0°	bei		
2.	84,3	14,1	1,6	0,8412	50°,1	0,8080	0,000839
3.	82,0	14,8	3,2	0,816	"	0,784	0,00084
6.	83,4	14,7	1,9	0,820	53°,3	0,784	0,000868
8.	84,0	13,4	1,8	0,786	51°,1	0,747	0,00106
10.	83,6	14,0	2,4	0,827	53	0,789	0,000923
Schwere Oele							
1.	83,5	13,8	3,2	0,873	50°,1	0,853	0,00072
4.	84,2	13,1	2,7	0,887	53	0,853	0,000748
5.	84,9	13,7	1,4	0,886	50°,1	0,853	0,000721
7.	82,0	7,6	10,4	1,044	51	1,007	0,000743
9.	87,1	12,0	0,9	0,923	53	0,888	0,000769
11.	85,0	11,2	2,8	0,972	53	0,945	0,000652
12.	86,9	11,8	1,3	0,912	51	0,879	0,000767

Petroleum-

R. Peltzer (1) bestimmt die Entzündungstemperatur (2) der verschiedenen, bei der fractionirten Destillation des Petroleums und Schieferöls erhaltenen Antheile mit folgendem Resultat :

Petroleum :		Schieferöl :	
Spec. Gewicht	Entzündungs- temperatur	Spec. Gewicht	Entzündungs- temperatur
0,648	—21°	0,769	— 12°
0,686	—21	0,791	+ 19
0,700	—19	0,805	35
0,740	+15	0,814	48
0,748	16	0,823	60
0,750	17	0,841	80
0,760	35	0,851	86
0,775	45	0,880	98
0,783	50	Bei 15° erstarrende	
0,792	75	Fraction	97
0,805	90	Rohes Oel	
0,822	110	von 0,882	28.
0,831	95		
0,848	70		
0,850	58		
Rohpetroleum 0,802	15		
Rückständige Schweröle von der Darstellung des Leuchtöls	173		
Paraffin von 54° Schmelz- punkt	221.		

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 61. — (2) D. h. die Temperatur, bei welcher die in einer Schale enthaltenen und im Wasser- oder Paraffin-

Die auffallende Erscheinung, daß bei den späteren Petroleum. Fractionen des Petroleums die Entzündlichkeit wieder zunimmt, beruht auf der Bildung leichter flüchtiger Oele bei der Destillation (1). — J. Müller (2) beschrieb einen zur Aufbewahrung des Petroleums zweckmäßigen Behälter, welcher aus zwei concentrischen Cylindern besteht, von denen der innere das Petroleum enthält. Der Zwischenraum zwischen dem inneren und äußeren ist mit Wasser gefüllt und der Ausfluß des Petroleums erfolgt durch den Wasserdruck.

Um aus dem Braunkohlentheer Paraffin von höherem Paraffin. Schmelzpunkt und in größerer Menge als nach dem gewöhnlichen Verfahren zu erhalten, empfiehlt B. Hübner (3), denselben direct mit Schwefelsäure zu behandeln, dann mit einigen Procenten Aetzkalk zu destilliren und die so gewonnene Paraffinmasse krystallisiren zu lassen. Die Krystalle werden durch Pressung mit farblosem Braunkohlenöl gereinigt.

A. Casselmann (4) untersuchte Cannelkohle und Leuchtgas. erdige Naphta (Kirr) vom kaspischen Meer bezüglich ihrer Anwendbarkeit zur Leuchtgasbereitung. H. Grothe (5) besprach die in neuerer Zeit zur Darstellung von Leuchtgas aus anderen Substanzen als Steinkohle gemachten Vorschläge, die Er insgesamt nur unter günstigen localen Bedingungen vortheilhaft realisirbar findet (6). — Ueber das aus Petroleumrückständen bereitete Leuchtgas liegen

bade erhitzten Oele durch einen der Oberfläche genährten brennenden Docht entzündet werden. — (1) Vgl. auch Bemerkungen von Jeunesse über die Entzündlichkeit der Petrole (aus Annales du génie civil 1868, Juillet, 498 in Bull. soc. chim. [2] X, 329). — (2) Arch. Pharm. [2] CXXXVI, 92. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 133; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 240; Bull. soc. chim. [2] X, 331. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. VII, 563. — (5) Aus Mittheil. des Gewerbevereins für Hannover 1867, 165 in Chem. Centr. 1868, 10. — (6) Ueber Leuchtgas aus Braunkohlentheer vgl. auch Dingl. pol. J. CLXXXIX, 86.

**Leuchtgas.** weitere Mittheilungen (1) vor, nach welchen die Herstellungskosten desselben etwa das sechsfache von denen für Steinkohlengas betragen, die Leuchtkraft aber nur die dreifache (bis 3,68fache) ist (2).

J. W. Gunning (3) fand in allem von Ihm untersuchten Leuchtgas Ammoniak, in demjenigen von Amsterdam im Juni 1867 etwa  $\frac{3}{4}$  Milligrm. in der (niederländ.) Kanne. Der größte Theil des Ammoniakgases bleibt zwar in dem Wasser der Gasuhr zurück, das aber hierdurch selbst zu einer Quelle von Verunreinigung wird, auf welche bei Ammoniakbestimmungen zu achten ist. — Enthält das Gas gleichzeitig Schwefel, so bildet sich beim Brennen schwefels. Ammoniak, das sich an die Lampengläser anschlägt und diese allmählig blind macht. G. Anderson (4) beschrieb einen Waschapparat für Leuchtgas zur Abscheidung des Ammoniaks. — Die durch Ansammlung von Theer und Schwefel unwirksam gewordene Laming'sche Masse zur Füllung der Gasreiniger (schwefels. Eisenoxydul, Kalk und Sägespäne) erhält nach Schneider (5) ihre Wirksamkeit wieder, wenn sie mit dem halben Gewicht Eisenfeile gemischt und mit Wasser befeuchtet der Luft bis zur vollständigen Oxydation ausgesetzt wird.

**Beleuchtung.** H. Caron (6) berichtete über die Anwendung von Magnesiasäften bei der Knallgasbeleuchtung. Die Magnesia, die zu dieser Anwendung keine Kieselsäure enthalten darf, wird in der S. 941 angegebenen Weise vorbereitet und entweder in Formen von gehärtetem Stahl gepreßt oder mit Wasser (oder auch Borsäurelösung) zum Teig ver-

(1) Dingl. pol. J. CXG, 172, 173. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1867, 947. — (3) Scheikundige Bijdragen uit het Laboratorium van het Athenaeum illustre te Amsterdam. Deel I, Nr. 1, 71; J. pr. Chem. CV, 383. — (4) Aus Journal für Gasbeleuchtung 1867, 436 in Dingl. pol. J. CLXXXVII, 268. — (5) Aus Annales du génie civil 1868, 118 in Bull. soc. chim. [2] IX, 406. — (6) Compt. rend. LXVI, 850; Instit. 1868, 146; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 118.

arbeitet, in Glasröhren geformt und dann scharf gebrannt. Beleuchtung.  
 Caron macht einige Angaben über die zweckmäßigsten Dimensionen dieser Stifte und das Verhältniß des mittelst derselben bei Anwendung von Sauerstoff und Leuchtgas erhaltenen Lichtes zu dem des Leuchtgases (1). Nachtheilig ist bei der Anwendung der Magnesia, daß sie in der hohen Temperatur der Flamme theilweise schmilzt und theilweise sich verflüchtigt, unter Bildung von Löchern, welche die Lichtentwicklung verringern. Beryllerde ist noch flüchtiger als Magnesia. Zirkonerde (2), deren Lichtemissionsvermögen sich zu dem der Magnesia wie 6 : 5 verhält, bleibt dagegen selbst bei monatelangem Gebrauch ganz unverändert. Da in dem Knallgase der Wasserstoff vorwalten muß, um das Maximum des Lichteffectes zu erreichen, so sind alle Oxyde von dieser Anwendung ausgeschlossen, die zwar für sich unschmelzbar, aber zu schmelzbaren niedrigeren Oxyden reducirbar sind.

Léauté und Denoyel (3) beschrieben eine submarine Lampe, welche aus einer gewöhnlichen Moderatorlampe besteht, die mit einem Gefäß für comprimirten Sauerstoff verbunden ist. Die Brenndauer ist auf  $\frac{3}{4}$  Stunden berechnet.

E. Dietrich (4) wendet zum Bleichen fatter Oele Fette Oele. übermangans. Kali (2 Pfunde in 60 Pfund heißen Wassers

(1) F. P. Le Roux (Compt. rend. LXVI, 837; Instit. 1868, 149) bringt, um dem electrischen Licht größere Stetigkeit und Intensität zu geben, einen solchen Magnesiestift nahe bei den Kohlenspitzen in der Weise an, daß er von dem Flammenbogen berührt wird. — (2) Compt. rend. LXVI, 1040; Instit. 1868, 169; Ann. chim. phys. [4] XIV, 11; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 116; Zeitschr. Chem. 1868, 536. Die Stifte werden wie die der Magnesia angefertigt. Um das kostbare Material zu sparen, besteht nur der der Flamme ausgesetzte Theil des Stiftes aus Zirkonerde, der Rest aus Magnesia oder feuerfestem Thon; beide Substanzen werden durch Compression fest vereinigt. — Ueber die Anwendung der Zirkonerde zur Beleuchtung vgl. auch Tessié du Mothay's Angaben in Chem. News XVIII, 276; Dingl. pol. J. CXCI, 252. — (3) Compt. rend. LXVII, 40. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 437.



**Fette Oele.** gelöst für 100 Pfund Oel) an, versetzt die Mischung nach mehrtägigem, durch Umrühren unterstütztem Contact mit heissem Wasser (40 Pfund) und Salzsäure (10 Pfund) und wäscht nach abermaligem längerem Stehen mit Wasser aus.

**Seife.** Zur Nachweisung und Bestimmung von unverseiftem Fett in Seifen empfiehlt P. Bolley (1) dieselben, bei 100° getrocknet, mit dem unter 85° siedenden Antheil von käuflichem Benzol oder mit Petroleumäther heiss auszusziehen. Seife wird von beiden Lösungsmitteln nur in äusserst geringer Menge aufgenommen.

Anwen-  
dung der  
vegetabil-  
ischen und  
thierischen  
Faser.  
**Baumwolle.**

Nach E. Schunck (2) giebt rohe (versponnene) Baumwolle an eine kochende Lösung von kohlen. Natron 0,33 bis 0,48 pC. ihres Gewichtes ab. Aus der dunkelbraunen Auflösung fällen Säuren einen flockigen Niederschlag, in welchem die folgenden Substanzen nachgewiesen wurden: 1) ein wachsartiger, zwischen 83 und 84° schmelzender, in Alkohol und Aether löslicher Körper; 2) eine Säure von der Zusammensetzung der Margarinsäure und dem Schmelzpunkt 35° (diese stammte vielleicht von der Spinnmaschine); 3) zwei stickstoffhaltige gelbbraune Farbstoffe, von welchen der eine in kaltem, der andere nur in kochendem Weingeist löslich ist; 4) Pectinsäure, wahrscheinlich durch die Einwirkung der Alkalien aus einem Pectosegehalt der Baumwolle gebildet; 5) eine Spur von eiweisartiger Substanz. Die Pectinsäure und die Farbstoffe bilden die Hauptmasse des Niederschlages. — Da keine der genannten Substanzen bei der Behandlung mit Salpetersäure und Schwefelsäure, wie

(1) Aus chemisch-technische Mittheilungen des Schweizerischen Polytechnikums in J. pr. Chem. CIII, 478; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 506; Bull. soc. chim. [2] X, 176. — (2) Chem. News XVII, 118; Bull. soc. chim. [2] X, 70; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 496.

sie für die Schiefsbaumwolle gebräuchlich ist, in eine explosive Verbindung übergeht, so hält Schunck die Ansicht, daß die zuweilen vorkommende Unbeständigkeit oder Leichtzersetzbarkeit der Schiefsbaumwolle von den Verunreinigungen der rohen Baumwolle abhängt, für unbegründet.

Baumwolle.

J. Kolb (1) kam bei Untersuchungen über die Bestandtheile des gerösteten Flachses und das Bleichen desselben zu folgenden Resultaten. Die gummiartige Substanz, welche die Fasern des rohen Flachses verkittet, ist nach der Röste verschwunden und durch bernsteingelbe Schuppen ersetzt, die den Fasern nur mit ihren Spitzen anhängen und zum größten Theil in die Hechelabfälle übergehen. Der geröstete Flachs enthält 1) ein weißes Fett von Wachsconsistenz und ein flüchtiges grünes Oel von durchdringendem Geruch, welche beide durch Alkohol, Aether, ätherische Oele und unter Verseifung des Fettes auch durch alkalische Laugen ausgezogen werden können und etwa 4,8 pC. vom Gewicht des Flachses betragen. Kohlens. Alkalien nehmen das Fett nicht auf, weshalb der damit behandelte Flachs eine gewisse Geschmeidigkeit bewahrt, die der mit caustischer Lauge extrahirte nicht hat. 2) Pectinsäure. Sie bildet die oben erwähnten gelben Schuppen und kann durch Erhitzen der Faser mit alkalischen Laugen, Ammoniak, Kalk, schwieriger auch durch alkalische Schwefelmetalle und selbst durch sehr lange fortgesetztes Kochen mit Wasser unter theilweiser Umwandlung in Metapectinsäure ausgezogen werden und beträgt bis zu 22 pC. vom Gewicht des gerösteten Flachses; reichlicher (bis zu 48 pC.) ist sie im Werg enthalten. Die alkalischen Auszüge sind braun gefärbt, die mit Kalk oder mit Wasser bereiteten sind heller, nehmen aber durch Al-

Flachs.  
Rösten und  
Bleichen des-  
selben.

(1) Compt. rend. LXVI, 1024; LXVII, 742; Instit. 1868, 329; Ann. chim. phys. [4] XIV, 348; Bull. soc. chim. [2] XI, 431; Dingl. pol. J. CXI, 62; CXCI, 321.

Flachs-  
Rösten und  
Bleichen des-  
selben.

kalien ebenfalls eine dunkle Farbe an. Eine geringe Menge von pectins. und metapectins. Ammoniak scheint in dem gerösteten Flachs ebenfalls enthalten zu sein und das letztere die Färbung desselben zu verursachen. 3) Ein im Röstprocesse gebildeter grauer Farbstoff, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in alkalischen Laugen unlöslich ist und nur durch ammoniakalische Kupferlösung (welche die Cellulose aufnimmt) isolirt werden kann. Durch Oxydationsmittel wird derselbe unter Aufnahme von Sauerstoff in eine farblose, ebenfalls in alkalischen Laugen unlösliche Substanz verwandelt, langsam durch schwaches Chlorwasser, rascher aber unter gleichzeitiger theilweiser Zerstörung der Cellulose durch concentrirteres, durch Lösungen von unterchloriger Säure und durch Lösungen von Chlorkalk unter Mitwirkung von Kohlensäure (welche unterchlorige Säure entbindet) oder von Salzsäure. Mäßig concentrirte Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd und verdünnte Lösungen von Chlorkalk bei Luftabschluß bewirken die Oxydation ohne Nachtheil für die Faser. — Kolb nimmt an, daß die gummöse Substanz des rohen Flachses aus Pectose besteht, welche durch die Röste zum Theil in Pectin, das sich in dem umgebenden Wasser auflöst, zum Theil in Pectinsäure verwandelt wird. Da nun die gelben, bei der Röste gebildeten Pectinkörper durch Bleichmittel schwierig und erst nach der Zerstörung der Cellulose entfärbt werden, so erfordert das Bleichen der Leinwand 1) erschöpfende Behandlung mit alkalischer Lauge zur Beseitigung der gelben Substanzen und hierauf 2) Oxydation des grauen Farbstoffs. Die letztere wird nach Kolb am besten durch mehrstündiges Eintauchen in eine schwache Chlorkalklösung (von 50 chlorometrischen Graden = 0,16 pC. bleichenden Chlors) bei Luftabschluß erreicht, da die Festigkeit der Faser durch diese Behandlung nur wenig (um etwa  $\frac{1}{12}$ ) verringert wird. Zur vollständigen Beseitigung des Chlors empfiehlt Derselbe Auswaschen des Stoffs mit verdünntem Ammoniak. Waren die Pectin-

körper nicht ganz entfernt, so nimmt das Garn oder Gewebe durch Ammoniak wieder eine gelbliche Färbung an.

A. Spirk (1) beschrieb das in den Kattundruckereien für Baumwollengewebe jetzt übliche Bleichverfahren (2). Bleichen.

Boucherie d. J. (3) fand Hölzer, die im Jahre 1847 mit Kupfervitriol imprägnirt worden waren und 22 Jahre als Eisenbahnschwellen gedient hatten, vollkommen erhalten. Er leitet die Conservirung nicht von dem überschüssigen Kupfersalze, sondern von der Bildung einer Verbindung von Kupferoxyd mit Cellulose ab, da das nach der Imprägnirung sorgfältig ausgewaschene Holz ebenfalls haltbar sei und an Ammoniak Kupferoxyd abgebe (4). In Kalkboden conservirt sich so präparirtes Holz nicht; in Meerwasser ist es dagegen nach Boucherie ebenfalls haltbar, wiewohl es vom Bohrwurm angegriffen wird. Kupfervitriol, der mehr als 6 pC. Eisenvitriol enthält, ist zu dieser Anwendung nicht geeignet. — W. Beer (5) taucht das zu conservirende Holz wiederholt mehrere Stunden lang in eine heisse wässrige Lösung von Borax. Conservirung  
des Holzes.

Bolley (6) theilt Versuche von Suida mit, nach welchen entschälte Seide eben so hygroskopisch ist als Rohseide. Beide ergaben, als sie nach sorgfältigem Trocknen Seide.

(1) Dingl. pol. J. CXI, 66. — (2) Mittheilungen liegen ferner vor über das auf der königlichen Musterbleiche zu Sohligen befolgte Bleichverfahren für Lein- und Baumwollengewebe (aus Mittheil. des hannöverschen Gewerbevereins 1867, 301 in Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 329) und über das Entfetten und Bleichen der Wolle mit einer Mischung von 5 Th. Oelfin, 20 Th. kohlen. Natron und 5 bis 10 Th. Salniak in wässriger Lösung (aus deutsche Industriezeitung 1868, 183 in Bull. soc. chim. [2] X, 328). — (3) Compt. rend. LXVII, 713; Dingl. pol. J. CXCI, 330. — (4) Vgl. hierüber und über das Verhalten solchen Holzes im Meerwasser Jahresber. f. 1861, 932, 933. — (5) Aus Gewerbeblatt für das Großherzogthum Hessen 1868, Nr. 22 in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 184; Bull. soc. chim. [2] XI, 439. — (6) J. pr. Chem. CIII, 471; Zeitschr. Chem. 1868, 498; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 506.

**Seide.** der feuchten Luft ausgesetzt wurden, eine Gewichtsabnahme von etwa 12,5 pC. — F. Goppelsröder (1) machte Mittheilung über beschwerte Seide. J. Persoz (2) beobachtete freiwillige Entzündung einer solchen, mit 150 pC. fremder Substanzen, besonders Eisensalzen, beladenen Seide, die bei 115° getrocknet worden war und noch heiss an die Luft gebracht wurde.

**Leder.** Nach F. A. Günther (3) löst sich Leder durch gelindes Erhitzen mit wässerigen Lösungen organischer Säuren auf und scheidet sich auf Zusatz von Wasser oder beim Sättigen der Lösung durch Basen unverändert wieder ab. Günther macht dieses Verhalten zur Verwendung der Lederabfälle in der Weise nutzbar, dass dieselben mit 3 bis 4 pC. Essigsäure vom spec. Gewicht 1,0601 (40 pC. Eisessig enthaltend) und 10 pC. Wasser befeuchtet in einem kupfernen Gefässe auf etwa 80° erhitzt werden, wodurch in einigen Stunden die Lösung erfolgt und eine weiche plastische Masse zurückbleibt, die in Wasser ganz unlöslich ist, an dasselbe aber die Säure abgibt und zugleich härter wird. Ein weicheres Product wird erhalten, wenn man 10 pC. Essigsäure und statt des Wassers eben so viel Glycerin als Leder anwendet. Weinsäure (3 pC. des Leders) und saures weins. Kali wirken in ähnlicher Weise. Günther bespricht die Anwendungen, die sich von dieser plastischen Ledermasse oder Mischungen derselben mit Caoutchouc und anderen Substanzen machen lassen. Versuche, aus derselben durch Kochen mit sehr verdünnten Mineralsäuren oder Brechweinsteinlösung den Gerbstoff abzuscheiden, ergaben kein befriedigendes Resultat. Kocht man sie mit schwacher Sodalösung, setzt sie dann der Luft aus und wiederholt diese Behandlung einigemale, so wird

(1) J. pr. Chem. CV, 117. — (2) Compt. rend. LXVII, 1229; Dingl. pol. J. CXCI, 493. — (3) Aus Dessen Schrift: die Fabrikation des lohgaren Leders in Deutschland, Weimar bei Voigt, in Dingl. pol. J. CXI, 487; Chem. Centr. 1869, 815; Bull. soc. chim. [2] XII, 72.

die Gerbsäure zerstört und die thierische Haut bleibt in einem zum Leimsieden geeigneten Zustande zurück.

Saloschin (1) führt die Wirkung des als Zusatz zu Färbebädern gegenwärtig üblichen schwefels. Natrons darauf zurück, daß dasselbe 1) die freie Säure der Bäder unter Bildung von saurem schwefels. Natron bindet und den Lösungen daher die Beschaffenheit neutraler giebt, und daß es 2) die Fällung des Farbstoffs bis zu einem gewissen Grade veranlaßt, so daß bei successivem Zusatz während des Färbens dieses beschleunigt wird, oder wenn der Zusatz vor dem Färben geschieht, das Bad gleichförmig und für die gegebenen Bedingungen gesättigt bleibt. Schwefels. Kali und schwefels. Magnesia wirken ähnlich, Chlornatrium aber bloß fällend.

Färberei.  
Beizen, Verdickungs-  
mittel.

Nach H. Köchlin (2) haben Chromoxydsalze als Beize für Krapptafelfarben Vorzüge vor Thonerde- und Eisenoxydsalzen. Insbesondere eignet sich das essigs. Chromoxyd zur Erzeugung von Krappbraun; Krappextract bildet beim Kochen mit essigs. Chromoxyd einen granatbraunen Lack, der mit Eiweiß fixirt werden kann. Auch die Farbstoffe der Gelbbeeren, des Wau's und der Quercitronrinde werden durch Chromoxyd besser als durch Thonerde oder Zinnoxid gebunden. Uranoxydsalze geben mit Krappfarben ein beständiges Grau; alle anderen von ihm geprüften Metallsalze fand Köchlin als Beizen unbrauchbar. Zum Violett- und Schwarzfärben mit Krappextract kann das gebräuchliche holzessigs. Eisen durch

(1) Aus deutsche Industriezeitung 1868, 44 in Bull. soc. chim. [2] IX, 409. — (2) Aus Bull. de la société industrielle de Mulhouse XXXVIII, 664 in Dingl. pol. J. CXG, 312.

Krappfarbstoffe.

mit Wasser, das durch Einleiten eines Dampfstroms nicht über 55° erhitzt wird, bis die Auszüge vollkommen farblos sind, fällt das Purpurin durch Kalk- oder Barytwasser und zersetzt den gebildeten Lack durch Salzsäure, um das rohe Purpurin dann weiter zu reinigen. Der extrahirte Krapp wird getrocknet, mit Holzgeist in mit Dampf geheizten Apparaten ausgezogen und der Auszug unter beständigem Bewegen in Wasser gegossen, wodurch nach Leitenberger ein Alizarinhydrat gefällt wird, das noch unlöslicher ist als das Alizarin und sich fast vollkommen rein abscheidet. Der Krapp liefert nach diesem Verfahren 2 bis 3 pC. Purpurin und 4 bis 4½ pC. Alizarin.

A. Spirk (1) gab Vorschriften für die Anwendung des Krappextractes im Zeugdruck.

Anilinfarbstoffe.  
Allgemeines.

Zur Darstellung in Wasser löslicher Anilinfarben löst E. Zinssmann (2) Leim in Essigsäure von 7 bis 8° Baumé, mischt die syrupdicke Masse innig mit dem gepulverten Anilinfarbstoff (⅓ bis ½ vom Gewicht des Leims) und erhitzt das Gemenge im Wasserbade, bis es von heißem Wasser ohne Rückstand aufgenommen wird. Für Anilinpurpur ist statt der Leimlösung eine solche von arabischem Gummi in Glycerin oder Pflanzenabkochungen anzuwenden. Tillmans (3) besprach die zersetzende Wirkung, welche unreiner (Fuselöl, Aldehyd oder Schwefelsäure enthaltender) Alkohol auf Anilinfarbstoffe übt.

Geranomin.

Ein neuer als *Geranosin* bezeichneter rother Farbstoff wird nach Luthringer (4) aus Rosanilin durch die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in folgender Weise erhalten. Man löst 1 Th. eines Rosanilinsalzes in 1000 Th. kochenden Wassers und läßt die Lösung auf 45° erkalten. Andererseits vertheilt man 4,5 Th. Baryum-, Strontium- oder

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 253; Bull. soc. chim. [2] XI, 339. —

(2) Aus Scientific American 1868, 278 in Chem. Centr. 1869, 81; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 491. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 56; Chem. Centr. 1869, 88; Bull. soc. chim. [2] X, 73. — (4) Bull. soc. chim. [2] IX, 343.

Calciumsuperoxyd in 35 Th. kalten Wassers, setzt 10 Th. Geranosin.  
Schwefelsäure von 66° Baumé zu und mischt beide Flüssigkeiten. Die Mischung wird zuerst gelb, dann farblos. Man filtrirt sie nun von dem gefällten schwefels. Baryt (-Strontian, -Kalk) und erhitzt allmählig auf 100°, bei welcher Temperatur sich die intensivste rothe Färbung rasch entwickelt; die Lösung ist dann zum Färben brauchbar. Der durch Salze daraus abgeschiedene Farbstoff ist in Alkohol, theilweise auch in Säuren löslich. Säuren erhöhen die Farbe, Ammoniak hebt sie auf.

Lösliches Anilinblau wurde von Naschold (1) ohne Anilinblau.  
bestimmte Resultate analysirt.

W. H. Perkins (2) hat gezeigt, daß der aus Anilin durch Chlorkalk direct entstehende Farbstoff von dem Anilinpurpur (Mauveïn) (3) verschieden ist, sich aber durch Erhitzen in diesen überführen läßt. Die blaue oder violett-blaue trübe Flüssigkeit, welche durch Zusatz von Chlorkalk zu Anilin entsteht, klärt sich, wenn sie mit Alkohol versetzt wird, und nimmt eine intensiv purpurblaue Farbe an, welche durch Kali in ein blasses Röthlichbraun übergeht, während Mauveïn bei gleicher Behandlung eine violette Lösung giebt. Der isolirte Farbstoff, für welchen Perkins den Namen „*Runge's Blau*“ vorschlägt, ist das Salz einer noch nicht näher untersuchten organischen Base; er bleibt bei dem freiwilligen Verdunsten der blauen alkoholischen Lösung als feste Masse mit Kupferschimmer zurück. Die alkoholische Lösung wird durch Erhitzen unter Bildung von Mauveïn zersetzt, welches auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure zur gekochten Flüssigkeit nach dem Erkalten als schwefels. Salz krystallisirt. Die Umwandlung in Mauveïn erfolgt auch beim Kochen der wässerigen Lösung und selbst bei dem Erhitzen des trockenen Farbstoffs.

(1) Dingl. pol. J. CLXXXVII, 357; Bull. soc. chim. [3] IX, 411. —

(2) Chem. News XVIII, 256; Dingl. pol. J. CXCI, 78. — (3) Jahresber. f. 1859, 755; f. 1860, 726 ff.; f. 1863, 420, 421.



Anilinschwarz.

Lösliches Anilinschwarz erhält man nach Coupier (1) durch vorsichtiges Erhitzen einer Mischung von 175 Th. Nitrobenzol, 175 Th. Anilin, 200 Th. Salzsäure, 16 Th. Eisenfeile und 2 Th. feinertheiltem Kupfer bis auf etwa 200°. Die nach 6 bis 8 Stunden vollendete Reaction liefert ein harziges in der Kälte erstarrendes Product, das in Alkohol, Holzgeist und Säuren löslich ist und dessen mit Wasser verdünnte saure Lösung als Färbebad dient. Die damit gefärbten Stoffe haben einen blauvioletten Ton, der durch kohlen- oder unterschwefligs. Natron in reines Schwarz übergeht. Von dem unlöslichen Lightfoot'schen Schwarz (2) ist der in dieser Mischung enthaltene Farbstoff verschieden.

Bei der Aufbewahrung der mit Schwefelkupfer bereiteten Mischung (3) für den Druck von Anilinschwarz bildet sich nach M. Paraf-Javal (4) durch Oxydation schwefels. Kupferoxyd, welches die Metallwalzen angreift und durch Zusatz von Schwefelammonium zu beseitigen ist. A. Paraf (5) erzeugt solches Schwarz zum Druck unter Anwendung von Chrombioxyd. Die von ihm angewendete Druckfarbe besteht aus 340 Grm. salzs. Anilin, gelöst in Kleister aus 45 Grm. Stärke und 135 Grm. Wasser, welcher Mischung man 200 Grm. chlors. Kali und 500 Grm. Chrombioxyd in Teigform zusetzt. Zum Schwarzfärben von Woll- oder Baumwollstoffen werden dieselben zuerst (durch successive Bäder von Chromchlorid, Natronlauge und neutralem chroms. Salz) mit Chrombioxyd gebeizt und hierauf durch eine gemischte Lösung von salzs. Anilin und chlors. Kali passirt. — Auch A. Spirk (6) hat Vorschriften für den Druck von Anilinschwarz gegeben.

(1) Aus *Moniteur scientifique* 1867, 1095 in *Bull. soc. chim.* [2] IX, 79. — (2) *Jahresber. f.* 1864, 819. — (3) *Jahresber. f.* 1864, 820. — (4) *Bull. soc. chim.* [2] X, 172. — (5) *Bull. soc. chim.* [2] X, 171; aus *Moniteur de la teinture* 1867, 275 in *Chem. Centr.* 1869, 95. — (6) *Dingl. pol. J.* CLXXXIX, 255; *Chem. Centr.* 1869, 91.

Clavel (1) stellt einen in Frankreich patentirten Naphtalinfarbstoff aus Naphtylamin und einer bei der Bereitung des Naphtylamins als Nebenproduct auftretenden Base in folgender Weise dar. Das durch Reduction von Nitronaphtalin erhaltene Rohproduct wird der Destillation unterworfen und die nach dem Naphtylamin destillirende, gegen 300° siedende und bei 15° erstarrende Base (Phthalamin?) (2) für sich aufgesammelt. Man erhitzt diese nun mit der Hälfte ihres Gewichtes von salpeters. Quecksilberoxyd (oder Quecksilberchlorid) auf 120°, fügt nach Beendigung der Reaction eben so viel Naphtylamin zu als von der anderen Base angewendet worden war und erhitzt abermals eine Viertelstunde. Der Farbstoff ist dann gebildet und kann durch angesäuertes Wasser ausgezogen und durch Chlornatrium aus der Lösung gefällt werden. Er ist dem Fuchsin in der Nüance ähnlich, aber feuriger und von größerer Beständigkeit.

Naphtalin-  
farbstoff.

C. Zulkowski (3) machte Mittheilung über das isopurpurs. Ammoniak (4), das unter dem Namen „Grénat soluble“ als Farbstoff Eingang gefunden hat. Bei der Darstellung desselben aus dem nach Hlasiwetz' Angaben bereiteten Kalisalze, durch Lösen in heißem Wasser, Zusatz von Salmiak, Concentriren, Abfiltriren des gebildeten Krystallbrei's und Waschen mit Wasser wurde aus reiner Pikrinsäure kaum die Hälfte der der Theorie entsprechenden Menge gewonnen (5). Worauf diese geringe Ausbeute beruht, wurde nicht festgestellt. Da sich die Isopurpursäure nach Hlasiwetz nicht isoliren läßt, so stellte Zulkowski Färbeversuche mit dem Kali-, Ammoniak-, Baryt-

isopurpurs.  
Salze.

(1) Aus Bulletin de la société industrielle de Mulhouse, Juillet 1867, 323 in Bull. soc. chim. [2] X, 173; Dingl. pol. J. CXG, 428. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 856. — (3) Dingl. pol. J. CXG, 49; Bull. soc. chim. [2] XI, 518. — (4) Jahresber. f. 1859, 455. — (5) 100 Th. Pikrinsäure gaben 60 Th. isopurpurs. Ammoniak; die berechnete Menge beträgt 124 Th.

Isopurpur-  
salze.

und Anilinsalz an. Die Stoffe wurden in eine Lösung getaucht, die im Liter entweder nur 1 Grm. des reinen Kalisalzes oder zugleich die äquivalente Menge von Chlorammonium, Chlorbaryum und salzs. Anilin enthielt und langsam bis 80° erhitzt wurde. Die mit Alaun und Weinstein gebeizte Wolle und die mit neutraler Alaunlösung gebeizte Seide nehmen lebhaftere Farben an als die nicht gebeizte. Die nicht angesäuerte Lösung des Kalisalzes giebt ein violettes, die des Ammoniaksalzes ein dunkleres Rosenroth, das Barytsalz und noch mehr das Anilinsalz ein schönes Granatbraun; diese letztere Farbe wird auch mit allen angesäuerten Lösungen erhalten. Das rohe Ammoniaksalz giebt einen ähnlichen Farbenton, jedoch mit einer Beimischung von Gelb. Ein Rückhalt des Bades an Pikrinsäure blieb auf die Färbung ohne merklichen Einfluss.

Rosinkure-  
Lacke.

Adriani (1) berichtete über rothe Farblacke, welche erhalten werden, wenn man der Lösung der unreinen Rosolsäure (Aurinkuchen) in Holzgeist oder Alkalien Metallsalze, Alaun, Kalk- oder Barytsalze, in Essigsäure gelösten phosphors. Kalk u. s. w. zusetzt und die Basen oder den phosphors. Kalk durch die geeigneten Reagentien fällt.

Farbstoff-  
extracte.

Zur Prüfung des Campecheholzextractes und anderer käuflicher Farbstoffextracte auf Verfälschungen extrahirt A. Houzeau (2) eine gewogene Menge der getrockneten Substanz successiv mit absolutem Aether und Alkohol, bestimmt das Gewicht der trockenen Auszüge und vergleicht dasselbe mit dem, welches das reine Extract bei gleicher Behandlung liefert. Ueber die Natur der Farbstoffe sollen dann Färbeversuche mit den Auszügen entscheiden.

(1) Chem. News XVIII, 17; J. pr. Chem. CV, 318; Bull. soc. chim. [2] XI, 91. — (2) Compt. rend. LXVII, 716; Dingl. pol. J. CXCI, 242.

Einen als Nürnberger Violett bezeichneten patentirten Farbstoff stellt Leykauf (1) dar durch Erhitzen von Manganoxiden mit Phosphorsäure, Verdampfen bis zum Schmelzen, Erhitzen des Productes mit Ammoniakflüssigkeit oder einer Lösung von kohlen. Ammoniak, Eindampfen der decantirten Flüssigkeit, abermaliges Erhitzen des Rückstandes bis zum Schmelzen und Auskochen der erkalteten Masse mit Wasser. Das Violett scheidet sich hierbei als feinpulveriger Niederschlag ab. Leykauf legt demselben die Formel  $Mn_2O_3, PO_5 + NH_4O, 2 HO, PO_5$  bei. — Eisenoxyd liefert bei gleicher Behandlung ein blaues Pulver; Gemenge von Eisenoxyd und Manganoxiden ein blau nüancirtes Violett.

Mineral-  
farben,  
Nürnberger  
Violett.

W. Stein (2) machte weitere Mittheilung über das Verhalten des Ultramarins (3) zu Alaunlösung. Er vermuthet, daß die im Ultramarin enthaltene Schwefelverbindung Schwefelaluminium ist, welches nach Seiner Beobachtung bei dem Schmelzen von Thonerde mit Schwefelnatrium, leichter bei Zusatz von Cyankalium entsteht.

Ultramarin.

Chromoxyd von schön grüner Farbe (vert impérial) wird durch langsame Fällung nach Casthelaz und Leune (4) erhalten, indem man die Lösung eines Chromoxydsalzes zur Erzeugung der grünen Modification vorläufig erhitzt und dann mit der zur Zersetzung erforderlichen Menge von Thonerdehydrat, Zinkoxydhydrat, kohlen. Zinkoxyd oder Schwefelzink (sämmtlich frisch gefällt), oder auch durch eingestellte Zink- oder Eisenstäbe zersetzt. Der ausgewaschene hydratische Niederschlag ist unmittelbar als Farbe anwendbar.

Chromgrün.

(1) Bull. soc. chim. [2] X, 67; aus deutsche Industriezeitung 1868, Nr. 88 in Dingl. pol. J. CXC, 77. — (2) J. pr. Chem. CIII, 172. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1866, 788. — (4) Bull. soc. chim. [2] X, 170; Dingl. pol. J. CXC, 429.

# Mineralogie.

Allgemei-  
nea.  
Formeln der  
Mineralien.

Fr. v. Kobell (1) hat Seine Ansichten über den Werth der *typischen Formeln* für die Mineralogie mitgetheilt. Wir verweisen auf die Abhandlung, da dieselbe sich nicht in kurzem Auszuge wiedergeben läßt.

G. Tschermak (2) entwickelt *Formeln zur Berechnung der Gleichungen für den chemischen Vorgang der Mineralienbildung*, und führt an einer Reihe von Beispielen deren Anwendung aus. Als Beispiele wählt Er Pseudomorphosen, weil bei diesen das Anfangs- und Endproduct der Zersetzung am sichersten bekannt ist. Wir müssen bezüglich der Ausführung auf das Original verweisen.

Alkalische  
Reaction der  
Mineralien.

A. Kennigott (3) hat Seine frühere Mittheilung (4) über die *alkalische Reaction einiger Mineralien* vervollständigt. Wir verweisen bezüglich der einzelnen Mineralien auf die Abhandlung.

Gold und  
Silber.

Hiortdahl (5) beschreibt einige natürliche *Legirungen von Silber und Gold*, die sich in den verlassenen Gru-

(1) J. pr. Chem. CIII, 159; Pogg. Ann. CXXXIV, 425; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 362. — (2) Pogg. Ann. CXXXIV, 407; Wien. Acad. Ber., 2. Abthl., LVII, 419. — (3) J. pr. Chem. CIII, 289; Bull. soc. chim. [2] X, 249; Zeitschr. Chem. 1868, 599. — (4) Jahresber. f. 1867, 970. — (5) Compt. rend. LXVII, 722; J. pr. Chem. CV, 256.

ben von Underberget bei Kongsberg fanden. Sie enthalten in 100 Th. 27, 28, 45, 50 bis 53 Th. Gold, und es lassen sich demnach zwei Gruppen annehmen, deren eine der Formel  $\text{AuAg}_2$ , die andere aber der Formel  $\text{AuAg}_3$  entspricht (1). Nach Samuelson enthält das Gold von Kongsberg 5,5 pC. Platin und eine Spur Palladium.

Gold und  
Silber.

B. Silliman (2) berichtet über das *Vorkommen von Gold und Silber* in Whisky-Hill und Quail-Hill, Calaveras in der Sierra Nevada.

Th. Petersen (3) hat eine Reihe von *Mineralien aus dem Wüttichener Thale* analysirt :

Arsenide und  
Sulfuride.

	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	BaO	CaO	MgO	KO	NaO	HO und org. Subst.
1)	68,87	Spur	18,80	2,79	Spur	0,17	0,31	0,36	5,12	1,62	1,96
	S	As	Sb	Bi	Co	Ni	Fe	Cu	O und HO		
2)	4,71	69,70	Spur	0,97	10,11	8,52	5,05	0,94	—		
3)	0,28	67,11	"	0,65	8,87	6,04	1,18	Spur	15,92		
4)	0,32	69,52	—	0,33	22,11	1,58	4,63	1,78	—		
5)	1,18	58,49	—	0,54	—	43,86	0,67	—	—		
6)	20,16	15,57	Spur	63,38	pC. Ag.						
	$\text{AsO}_3$	CoO	NiO	FeO	CaO	HO					
7)	38,10	30,86	3,71	3,04	Spur	24,79					
8)	49,45	Spur	—	Spur	24,18	26,37	Spur	MgO, MnO.			
	S	Bi	Sb	As	Cu	Fe	Summe				
9)	16,77	50,85	0,18	0,33	30,82	0,53	99,48				
10)	18,66	53,87	—	—	23,96	1,70	—				

1) zersetzter Granit; 2) Speiskobalt; 3) Erdkobalt (enthält 24,25 pC.  $\text{AsO}_3$ ); 4) Arsenkobalteisen; 5) Rothnickelkies; 6) Leichtes Rothgiltigerz; 7) Kobaltblüthe; 8) Pharmakolith; 9) ein Kupferwismutherz, genannt *Wüttichenit*. Es enthält noch Spuren von Kobalt, Nickel und Zink. Nach Abzug des Eisens als Kupferkies bleibt neben 14,93 pC. metalli-

(1) Im Original sind die Formeln  $\text{AuAg}$  und  $\text{Au}_2\text{Ag}_3$  bezeichnet; erstere soll 47,6 pC. Gold, letztere 26,7 pC. Gold enthalten, wonach obige Formeln berechnet wurden. A. S. — (2) Sill. Am. J. [2] XLV, 92; Bull. soc. chim. [2] X, 391. — (3) Pogg. Ann. CXXX, 64; Jahrb. Min. 1868, 749; vgl. Sandberger, Jahrb. Min. 1868, 385 bis 432.

**Arsenide.** schem Wismuth eine Verbindung von der Formel  $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{BiS}_2$  (1); 10) ein anderes Kupferwismutherz, welches Petersen *Klaprothit* nennt. Er giebt ihm die Formel  $3\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{BiS}_2$ , da Eisen als Kupferkies und 5,78 pC. Wismuth metallisch beigemengt sind. Bezüglich der an diese Analysen sich anschließenden Betrachtungen verweisen wir auf die Abhandlung.

**Whitneyit.** F. A. Genth (2) analysirte den *Whitneyit* von Lagoona (Sonora) und erhielt :

Cu	Ag	As
88,54	Spuren	11,46.

**Chatamit.** Fr. v. Kobell (3) beschreibt einen *Chatamit* von *Andreasberg* am Harz, dessen Analyse ergab :

As	S	Fe	Ni	Co	Summe
72,00	0,43	17,39	7,00	1,94	99,76,

woraus die Formel  $\begin{matrix} \text{Ni} \\ \text{Co} \end{matrix} \text{As}_2 + 2\text{FeAs}_2$  sich ableitet, wenn man den Schwefel als Arsenopyrit in Abzug bringt. In der gleichen Abhandlung bespricht Kobell den Zusammenhang und die Classification einer Anzahl kobalt- und nickelhaltiger Mineralien, welche letztere sich auf das Verhalten dieser Mineralien, beim Lösen in Salpetersäure und Erhitzen vor dem Löthrohr, gründet.

**Mispickel.** V. v. Zepharovich (4) berichtet über genaue Messungen von *Mispickel-Krystallen*. Die Fundorte sind : 1) Walchen bei Oeblarn im Ennsthale (Steyermark), stark glänzende glattflächige Krystalle der Form  $\infty P \cdot \bar{P} \infty$ , zuweilen mit  $\frac{1}{2} \bar{P} \infty$ , liegen in feinkörniger Pyritmasse. Die

(1) Petersen hat später (Jahrb. Min. 1869, 327) die Analyse des Wittichenits corrigirt, und deren Resultate angegeben wie folgt :

S	As	Sb	Bi	Fe	Cu	Ag	Zn	Summe
20,30	0,79	0,41	41,13	0,35	36,76	0,15	0,18	100,02.

— (2) Sill. Am. J. [2] XLV, 305; J. pr. Chem. CV, 248; Bull. soc. chim. [2] X, 383. — (3) J. pr. Chem. CIV, 315; Jahrb. Min. 1869, 87. — (4) Jahrb. Min. 1868, 79 aus Wien. Acad. Ber., 2. Abth., LVI, 21.

Mittel aus vielen Messungen sind :  $\infty P \left\{ \begin{matrix} 111^{\circ} 10' 38'' \\ 68^{\circ} 46' 58'' \end{matrix} \right.$  Mispickel.

$\dot{P} \infty \left\{ \begin{matrix} 80^{\circ} 16' 25'' \\ 99^{\circ} 44' 58'' \end{matrix} \right.$  2) Freiberg, Sachsen. In weißer zerreiblicher Masse eingewachsen. Krystalle,  $\frac{1}{4} \dot{P} \infty . \infty P$ . Als Mittel für  $\infty P$   $111^{\circ} 27'$ . 3) Breitenbrunn, Sachsen. Tafelartige Krystalle :  $\frac{1}{4} \dot{P} \infty . \dot{P} \infty . \bar{P} \infty . \infty P$ . Mittel mehrerer Messungen  $\infty P = 111^{\circ} 29'$ ;  $\dot{P} \infty = 28^{\circ} 24'$ ;  $\bar{P} \infty = 58^{\circ} 36'$ . 4) Reichenstein, Schlesien. Kleine stark glänzende Krystalle, meist  $\infty P$ ,  $\dot{P} \infty$ .  $\infty P = 111^{\circ} 30'$ . 5) Eisenerz, Steyermark (neues Vorkommen). Krystalle der Combination  $\frac{1}{4} \dot{P} \infty . \infty P$ , bis 7<sup>mm</sup> in der Brachydiagonale erreichend, einzeln oder gruppenweise eingewachsen in graulichweißem Quarz, der körnigen Mispickel, Eisenspath und Fragmente von Thonschiefer umschließt. Nach verschiedenen Messungen  $\infty P = 111^{\circ} 42'$ . 6) Joachimsthal, Böhmen. Kryställchen der Combination  $\infty P . \frac{1}{8} \dot{P} \infty$  oder mit  $\dot{P} \infty$  zahlreich in Talkschiefer eingewachsen :  $\infty P = 111^{\circ} 10'$  und  $\frac{1}{8} \dot{P} \infty = 133^{\circ} 30'$ .

D. Forbes (1) beschreibt einen *Gersdorffit* (Amoibit, Gersdorffit. Nickelarsenglanz) von Craigmuir, Grube am Loch Fyne, Argyleshire, Härte 3,75, spec. Gew. 5,65 bis 5,49 bei 25°, 2 von der Zusammensetzung :

As	S	Ni	Fe	Co	Mn	Cu	MgO	Unlösliches
34,45	20,01	21,59	13,12	6,32	0,33	Spur	0,66	2,71
35,84	19,75	23,16	11,02	6,64	0,33	Spur	0,66	2,60.

D. Forbes (2) beschreibt einen *Polytellit* mit 11,25 pC. Polytellit. Silber, von Tyddynglwadis, Silber-Bleigrube im Thal des Flusses Mawddach (North Wales).

Nach G. Rose (3) findet sich der Glanzkobalt bei Glanzkobalt. Daschkessan, zwischen Elisabethpol und dem See Gortscha, in einem Seitenthal des Scham Chor, eines rechten

(1) Phil. Mag. [4] XXXV, 181; J. pr. Chem. CIV, 466. — (2) Phil. Mag. [4] XXXV, 171. — (3) Jahrb. Min. 1868, 848 aus Zeitschr. deutsch. geolog. Gesellsch. XX, 1, 233.



**Glanzkobalt.** Nebenflusses des Kur; er bildet hier ein zwei Fuß mächtiges Lager unter dem Magneteisenerz, das auf der Höhe des steilen Gehänges des Thales vorkommt. Die Krystalle des Glanzkobalts von Quarz und Eisenglanz begleitet, zeigen die Combination:  $\infty O \infty \cdot \frac{\infty O 2}{2} \cdot O \cdot 2 O 2$ . Die Flächen des Trapezoëders wurden bis jetzt bei diesem Mineral noch nicht beobachtet.

**Enargit.** E. W. Root (1) beschreibt einen *Enargit* von Morgensterngrube, Moguldistrict, in Californien. Härte = 4, spec. Gew. = 4,34. Mittel aus zwei Analysen:

S	Cu	As	Sb	Fe	SiO <sub>2</sub>	Summe
31,66	46,95	18,70	6,03	0,72	1,08	99,14

Es leitet sich hieraus die Formel  $3Cu_3S + (As, Sb)_2S_3$  ab, wenn Eisen als Eisenpyrit und Kieselsäure als solche in Abzug gebracht wird.

B. Burton (2) macht folgende Mittheilungen: *Enargit* von Colorado. Er findet sich auf Gängen mit Eisenkies und Quarz. Härte = 3, spec. Gew. 4,43. Auf vollkommenen Spaltungsflächen Metallglanz. Mittel aus zwei Analysen:

S	As	Cu	Sb	Fe	Summe
31,56	17,80	47,58	1,87	1,04	99,85

Hiernach ist die Formel  $3Cu_3S + AsS_3$ , mit der des Enargits aus Peru und Chile übereinstimmend.

**Jamesonit.** Silberhaltiger *Jamesonit* bildet derbe und stengelige Partien; Härte = 2,5, spec. Gew. 6,03. Mittel aus zwei Analysen:

S	Sb	Pb	Ag	Cu	Fe	Summe
19,06	29,26	48,86	6,14	1,55	0,05	100,02

Demnach die Formel:  $2(Pb, Ag, Cu)S + SbS_3$ . Das Mineral findet sich auf der Shebagrube, Star City, Nevada, in Gesellschaft von Blende, Fahlerz und Quarz.

(1) Sill. Am. J. [2] XLVI, 201; Jahrb. Min. 1869, 85. — (2) Sill. Am. J. [2] XLV, 34; J. pr. Chem. CV, 58; Bull. soc. chim. [2] X, 388; Jahrb. Min. 1868, 747.

*Silberhaltiger Tetrahedrit* von der Sotogrube, Star City, Nevada, bildet derbe Massen von stahlgrauer Farbe. Spec. Gew. 5,00. Tetrahedrit.

S	Sb	Cu	Ag	Zn	Fe	Rückstand	Summe
24,85	27,35	27,40	14,59	2,31	4,27	0,35	100,62.

Die Zusammensetzung nähert sich der des Fahlerzes von Wolfach. Das Mineral wird von Blende, Eisenkies und Quarz begleitet.

Nach Marquardt (1) findet sich auf der Grube Ernestus und Ermecke bei Altenhunden ein *Eisenkies*, der nach Carstanjen bis  $\frac{1}{2}$  pC. *Thallium* enthält. Eisenkies.

F. A. Genth (2) theilt die Analyse eines *Bernhardtits* von Arizona mit, welche ergab : Bernhardtit.

Cu	Fe	S
50,41	20,44	28,96.

D. Forbes (3) beschreibt ein *Eisennickelsulfuret*, welches sich bei Schloß Inverary (Argyleshire) findet. Dasselbe enthält : Eisennickel-sulfuret.

S	Ni	Fe
38,01	11,33	50,66

und Forbes gibt ihm danach die Formel  $5\text{FeS} + \text{NiS}$  oder  $5\text{Fe}_7\text{S}_8 + 7\text{NiS}$ . Das Erz ist magnetisch. Härte = 3,5. Spec. Gew. 4,5. Damit stimmt ein anderes Erz von Craigmuir (Loch Fyne) überein (4) vom spec. Gew. 4,602, welches enthält :

S	Ni	Fe	Co	Cu	As	SiO <sub>2</sub> und Gangart
27,99	10,01	50,67	1,02	Spur	0,04	0,38.

F. A. Genth (5) beschreibt unter dem Namen *Cosalit* ein neues Mineral, welches in einer Silbergrube Cosalit.

(1) Jahrb. Min. 1868, 608 aus Verhandl. naturhist. Vereins von Rheinland u. Westphalen XXIV, 104. — (2) Sill. Am. J. [2] XLV, 319; Bull. soc. chim. [2] X, 387; J. pr. Chem. CV, 252. — (3) Phil. Mag. [4] XXXV, 174; J. pr. Chem. CIV, 464. — (4) Phil. Mag. [4] XXXV, 180. — (5) Sill. Am. J. [2] XLV, 319; J. pr. Chem. CV, 252; Jahrb. Min. 1868, 847; Bull. soc. chim. [2] X, 387.

Cosalt. bei Cosala, Provinz Sinaloa in Mexiko, vorkommt. Es findet sich in Quarz eingebettet. Ein Fragment liefs die Flächen eines stark vertical gestreiften rhombischen Prisma's erkennen; es ist bleigrau, metallglänzend und wird von Glanzkobalt begleitet. Zwei Analysen ergaben :

Pb	Ag	Bi	Co	As	S	Summe
37,72	2,48	39,06	2,41	3,07	15,59	100,33
33,99	2,81	37,48	4,22	5,37	15,64	99,51.

Hiernach erhält es die Formel  $2\text{PbS} + \text{BiS}_3$ .

Tellur-  
mineralien.  
Pekit, Altait,  
Melonit, Ca-  
laverit, Te-  
tradymit,  
Montanit.

F. A. Genth (1) analysirte eine Anzahl amerika-  
nischer *Tellurmineralien* :

	Au	Ag	Pb	Ni	Te
1) Pekit a	25,35	41,63	—	—	33,28
(Hessit) b	25,28	41,37	—	—	33,42
2) Altait	0,26	1,17	60,71	—	37,81
3) Melonit	—	4,08	0,72	20,98	73,43
4) Calaverit	40,81	3,30	—	—	55,94.

1) a von der Stanislausgrube, Cy. Calaveras, Cali-  
fornien; b von der Golden Rulegrube, Cy. Tuolumne,  
Formel  $\text{AuTe} + 3\text{AgTe}$ ; 2), 3) und 4) von der Stanis-  
lausgrube.

5) *Tetradymit* von der Phönixgrube, Cy. Cabarrus,  
Nordcarolina und von Montana :

Quarz	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Bi	Te	S	Cu	Fe	
0,78	0,90	50,43	47,9	—	—	—	von Montana
—	—	57,70	36,28	5,01	0,41	0,54	„ Phönixgrube.

6) *Montanit*, ein Oxydationsproduct des letzteren; findet  
sich auch noch zu Davidson, Nordcarolina :

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	PbO	CuO	$\text{BiO}_2$	$\text{TeO}_2$	HO	
0,56	0,39	—	66,78	26,83	5,94	von Montana
1,26	—	1,04	68,78	25,45	3,47	„ Davidson.

(1) Sill. Am. J. [2] XLV, 306; J. pr. Chem. CV, 248; Jahrb.  
Min. 1863, 844; Bull. soc. chim. [2] X, 383.

C. Jenzsch (1) hat Seine Mittheilung (2) über die Gesetze regelmäßiger Verwachsungen mit gekreuzten Hauptaxen am Quarze fortgesetzt.

Wasser-  
freie  
Oxyde.  
Quarz.

G. vom Rath (3) beschreibt ein, von Ihm *Tridymit* genanntes Mineral, welches in einem trachytischen Porphyry vom Berge St. Christobal bei Pachuca in Mexiko eingebettet sich findet, 96 pC. Kieselsäure enthält, und namentlich interessant ist, durch die vorzüglichen Zwillings- und Drillingsformen (daher der Name), welches es bildet. Die Krystalle sind hexagonal und ihre Zwillingsebene ist eine Hexagondodecaëderfläche. Das spec. Gewicht des Minerals ist bei 15 bis 16° = 2,295 bis 2,326 und bei 18°, 2 = 2,282. Vom Rath hält das Mineral für eine neue Form der Kieselsäure, die auffallend wegen ihres, dem des Opals, also der amorphen Kieselsäure gleichkommenden, niederen spec. Gew. ist. Bezüglich der genaueren Krystallbeschreibung verweisen wir auf die Abhandlung.

Tridymit.

F. Sandberger (4) theilt mit, daß Er Tridymit in Drusen eines Trachyts von Mont d'or (Auvergne) gefunden habe. Interessant ist dieser Fund hauptsächlich deshalb, weil in denselben Drusen sich gewöhnliche Quarzkrystalle fanden.

Fr. Scharff (5) hat in einer ausführlichen Abhandlung den *Bergkrystall von Carrara* beschrieben, und hieran Betrachtungen über den Aufbau der Krystalle gereiht, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

Bergkrystall.

Nach Fr. Hessenberg (6) zeigt ein in der Senckenbergischen Sammlung in Frankfurt befindliches Exemplar

Eisenglanz.

(1) Pogg. Ann. CXXXIV, 540. — (2) Jahresber. f. 1867, 978. — (3) Berl. Acad. Ber. 1868, 201; Pogg. Ann. CXXXIII, 507; CXXXV, 437; Jahrb. Min. 1868, 485, 744; Instit. 1868, 423; J. pr. Chem. CIV, 459; Chem. Centr. 1868, 704; Zeitschr. Chem. 1868, 666; 1869, 410. — (4) Jahrb. Min. 1868, 466. — (5) Jahrb. Min. 1868, 822. — (6) Jahrb. Min. 1868, 488 aus Mineralog. Notiz. 1868, VIII, 33 bis 39.

von *Eisenglanz* aus Keswick in Cumberland die Combination : R.  $\frac{4}{9}$  P 2,  $\frac{1}{9}$  R. —  $\frac{1}{9}$  R. —  $\frac{5}{26}$  R. 0 R. Davon sind neu  $\frac{1}{9}$  R und —  $\frac{5}{26}$  R.

Pleonast.

A. Kenngott (1) beobachtete an einem 2 Millimeter großen *Pleonastkrystall* vom Vesuv kleine Flächen des Hexaëders in Combination mit Octaëder und Dodecaëder.

Chrysoberyll.

Nach Frischmann (2) erklären sich die *Zwillingskrystalle des Chrysoberylls* folgendermaßen : 1) Das Brachydoma tritt nur mit der Hälfte seiner Flächen auf, und es liegt bei den amerikanischen und den sibirischen regelmäßigen Verbindungen des Minerals nur Juxtaposition, nicht Penetration zu Grunde. 2) Es ist nur ein Zwillingsgesetz, nämlich das nach der Zwillingssebene 3  $\tilde{P} \infty$  nöthig, deren Bau zu erklären. 3) Die sogenannten Drillinge sind als Zwölflinge zu betrachten, bestehend aus sechs Hemitropien, die sich in den Flächen  $\infty \tilde{P} \infty$  berühren, und gleichen sich mithin die bisher stattgefundenen Differenzen bei den regelmäßigen Verwachsungen der Chrysoberyllkrystalle aus.

Pegmatit.

F. J. Wilk (3) theilt einige Beobachtungen mit über den *Pegmatit*, wie er sich im Granit bei Helsingfors findet. Derselbe ist meist grobkörnig, zuweilen nimmt er jedoch eine mehr feinkörnige Structur an, und als solcher bildet er das Muttergestein des Chrysoberylls, welcher in Helsingfors gefunden wurde. Spec. Gew. 3,64. Seine Analyse ergab :

$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Be}_2\text{O}_3$	FeO	Summe
79,77	17,81	4,10	101,68.

Ferner theilt Wilk die Analyse eines *pyroxenähnlichen Minerals* mit, welches bei Helsingfors gefunden wurde, und welches sich in seiner Zusammensetzung mehr dem Hypersthen nähert. Dasselbe enthält :

(1) Jahrb. Min. 1868, 605 aus Mineralog. Notiz. 1868, VIII, 45. —

(2) Jahrb. Min. 1868, 80 aus Sitzungsber. der königl. bayr. Acad. 1867, 429, 434; vgl. auch Jahresber. f. 1861, 976 und f. 1862, 714. —

(3) Jahrb. Min. 1868, 184.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	CaO	Summe
48,64	4,33	16,54	27,42	3,23	100,16.

Bolley (1) theilt folgende Analyse eines *barythaltigen Braunsteins* von Romanèche mit :

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	HO	in HO unlöslich
0,38	16,49	15,81	63,90	0,78	1,42.

Die Analyse eines *Chrompicotits* ergab nach Th. Petersen (2) :

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CoO, NiO	Summe
12,13	56,54	18,01	0,46	14,08	Spur	101,22.

Das Mineral findet sich in dem Olivinfels von Dun Mountain (Neu-Seeland).

J. Clouet (3) gelangte durch die Analyse eines *Chromeiseneisens* von Ile à Vaches zur Formel Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2FeO. Gleichzeitig giebt Er die Formeln verschiedener anderer Sorten Chromeisenstein folgendermaßen an :

Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO	von Rußland (Gouv. Orenburg), Smyrna, Drontheim, Steiermark.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2FeO	„ Amerika, Norwegen (Christiania), Ungarn, Frankreich.
3 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2FeO	„ Rußland (Gouv. Viatka).
5 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4FeO	„ Alt-Orsowa (Banat).
5 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 6FeO	„ Indien.
5 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 8FeO	„ Shetländ. Inseln, Californien.
2 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3FeO	„ Australien.

Diese Bemerkungen beleuchtet Eug. Peligot (4), indem Er hervorhebt, daß das Aequivalentverhältniß von Sauerstoff zur Summe der Metalläquivalente in allen Chromeisensteinen nahezu 4 : 3 sei und daß man mithin denselben die allgemeine Formel des Magneteisens M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> geben könne (worin M theils Chrom, theils Eisen bezeichnet).

(1) J. pr. Chem. CIII, 478. — (2) Jahrb. Min. 1869, 370 aus dem neunten Bericht d. Offenb. Ver. f. Naturkunde. — (3) Compt. rend. LXVII, 762; J. pr. Chem. CV, 255. — (4) Compt. rend. LXVII, 871; Instit. 1868, 394; Ann. chim. phys. [4] XVI, 100.

Wasserhaltige  
Oxyde.  
Umbra.

E. Reichardt (1) theilt zwei Analysen einer *Umbra* aus der Nähe von Gutha mit :

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lösliche SiO <sub>2</sub> Sand u. Thon	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO	HO
Rohe Umbra	30,0	1,8	—	15,0	4,0	9,0	Spur	40,0
Geschlämmte „	45,0	6,3	6,0	13,0	2,0	Spur	6,5	23,0

Silicate.  
Constitution  
der natürli-  
chen Silicate.

Die Schwierigkeit, welche die Feststellung der chemischen Constitution vieler, selbst sehr genau untersuchter (natürlicher) Silicate darbietet, beruht nach Rammelsberg's Ansicht (2) mehr auf deren Gehalt an isomorphen Mischungen, die eine Folge ihrer sehr langsamen Bildung sind und die einzelnen Grundverbindungen ganz verdecken können, als auf der gewöhnlich angenommenen grossen Zahl von Sättigungsstufen, welche die Kieselsäure in ihren Salzen darbietet, insofern diese sich durch eine richtige Interpretation der Zusammensetzung auf eine viel geringere reducirt. Rammelsberg nimmt insbesondere an, daß der Wasserstoffgehalt solcher Silicate, die erst in hoher Temperatur Wasser abgeben, als einwerthiges Metall fungirt. Er zeigt an einigen Beispielen, daß die Zusammensetzung mancher wasserhaltigen Silicate einen sehr einfachen und mit dem für isomorphe wasserfreie Silicate angenommenen übereinstimmenden Ausdruck erhält, wenn man den in denselben enthaltenen festgebundenen Wasserstoff als Vertreter einwerthiger Metalle (in Kaliglimmern) oder der äquivalenten Menge zweiwerthiger (im Diopas) betrachtet und hofft, daß durch weitere Untersuchungen die Constitution der natürlichen Silicate sich als eine verhältnismässig einfache aufklären wird.

Auch J. E. Reynolds (3) und V. Wartha (4) theilen Ihre Ansichten über die Constitution der Silicate mit.

(1) Arch. Pharm. CXXXVI, 87. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 218; Chem. Centr. 1869, 77. — (3) Phil. Mag. [4] XXXVI, 274. — (4) Jahrb. Min. 1869, 484 aus Ungar. Acad. Nov. 1868.

R. Bunsen (1) theilt eine Methode der *Berechnung gemischter Feldspathe* mit, mit Hülfe deren sich in sehr einfacher Weise ermitteln läßt, wie viel Moleculle der constituirenden Theile in einem gemischten Feldspath vorhanden sind. Aus der Analyse eines Oligoklas von Elba berechnet Er beispielsweise, dafs darin 1,00 Mol. Anorthit gemischt mit 3,94 Mol. Albit angenommen werden könne.

Berechnung  
gemischter  
Feldspathe.

A. Remelé (2) giebt den *Hypersthenen* die allgemeine Formel  $\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{Si} \end{smallmatrix} \} \text{O}_3$ , wo  $\text{R} = \text{Ca, Mg und Fe}$ ; speciell dem thonerdehaltigen Hypersthen von Farsund die Formel  $6 \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{Si} \end{smallmatrix} \} \text{O}_3 + \text{R}_2\text{O}_3$  (wo  $\text{R}_2 = \text{Al}_2$  und  $\text{Fe}_2$ ), indem Er isomorphe Vertretung von  $\text{R}^{\text{IV}}\text{Si}$  durch  $\text{R}_2^{\text{VI}}$  dabei annimmt. Den Hypersthenen gleich betrachtet er die Broncite. Zugleich macht Er darauf aufmerksam, dafs die Mischung der beiden Theile  $\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{Si} \end{smallmatrix} \} \text{O}_3$  und  $\text{R}_2\text{O}_3$  häufig im Verhältnifs von 6 : 1 stattfinde, wie sich dieß ähnlich beim Ilmenit und Karinthin zeige. Die Zusammensetzung des Farsunder Hypersthens ist folgende :

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	Summe	Mittel aus
47,81	10,47	3,94	10,04	26,81	2,12	99,69	4 Analysen.

In einer zweiten Mittheilung (3) giebt A. Remelé folgende Zusammensetzung des Hypersthens von der St. Pauls Insel an der Küste von Labrador :

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{MnO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	Summe (4)
49,85	6,47	2,25	14,11	0,67	24,27	2,87	99,99.

Hiernach leitet sich folgende Formel ab :

$11 \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{Si} \end{smallmatrix} \text{O}_3 + \text{R}_2\text{O}_3$ , worin  $\text{R} = \text{Mg, Ca, Fe und Mn}$ , und  $\text{R}_2 = \text{Fe}_2$  und  $\text{Al}_2$  bezeichnet.

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 188. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 80. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 143. — (4) Dieser Hypersthen enthielt geringe Spuren von Phosphorsäure, der von Farsund etwas größere.



Die älteren Analysen der Hypersthene von der St. Pauls Insel von Damour, und Klaproth und Muir, führen zu etwas anderem Verhältniß der beiden constituirenden Theile.

**Olivin.** G. vom Rath (1) beschreibt einen *Olivinzwillung* vom Vesuv, außerdem einen *Olivin* (2), der in einer Druse eines krystallinisch-körnigen Sandingesteins (bei Laach) sich fand. Letzterer zeigte die Combination  $\infty \bar{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . \infty \bar{P} 2 . \infty \bar{P} 4 . 2 \bar{P} \infty . \bar{P} \infty . \bar{P} \infty . 2 \bar{P} 2 . P . 0 P$ . Die Farbe des Minerals läßt einen Gehalt an Titansäure vermuthen.

**Willemit.** W. G. Mixer (3) berichtet über zwei Arten von *Willemit* und einer Art von *Tephroit*. Ein apfelgrüner Willemit hat die Härte = 5,5 und das spec. Gew. 4,16, findet sich in Gängen von Franklinit, Rothzinkerz und Kalkspath in der Grube Mine Hill (Grafschaft Sussex in New-Jersey) und ein honiggelber Willemit von der Härte = 5,5 und spec. Gew. 4,11 findet sich ebendasselbst in Kalkspath eingebettet. Die Analysen ergaben :

	SiO <sub>2</sub>	ZnO	MnO	FeO	MgO	Glühverlust
Apfelgrüner Willemit	27,40	66,83	5,73	0,06	Spur	0,18
Honiggelber "	27,92	57,83	12,59	0,62	1,14	0,28.

**Tephroit.** Ein Tephroit ebendaher, enthält eingesprengt Rothzinkerz und blaßgrünen Willemit. Härte = 5,5, spec. Gew. 4,00. Die Analyse ergab :

SiO <sub>2</sub>	ZnO	MnO	FeO	CaO	MgO	Glühverlust
29,44	7,86	57,31	0,87	2,51	2,50	0,27.

**Harmotom.** Descloizeaux (4) erklärt auf Grund der optischen Untersuchung die Krystallform des *Harmotoms* und *Wöhlerits* für klinorhombisch. Wir verweisen bezüglich der Einzelheiten auf die Abhandlung.

(1) Pogg. Ann. CXXXV, 581. — (2) Pogg. Ann. CXXXV, 579; Jahrb. Min. 1869, 368. — (3) Sill. Am. J. [2] XLVI, 230; J. pr. Chem. CV, 317; Jahrb. Min. 1869, 233. — (4) Compt. rend. LXVI, 199; Instit. 1868, 34; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 319.

G. vom Rath (1) beschreibt den *Laacher Sanidin*, Laacher Sanidin. dessen Analyse ergab :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	CaO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
64,59	18,78	0,41	0,50	11,70	4,29	0,11	100,38.

Er nimmt darin isomorphe Vertretung von Kali durch Natron an und bestreitet die allgemeine Gültigkeit der von Tschermak (2) entwickelten Ansichten über die Constitution der Feldspathe. Bezüglich der anderen Punkte der ausführlichen Abhandlung müssen wir auf das Original verweisen.

K. Peters (3) berichtet über den *Staurolith* von St. Staurolith. Radegund in Steyermark. Die Analyse desselben ergab :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Glühverlust	Summe
30,42	54,06	10,09	0,75	2,01	1,67	99,00.

Fr. v. Kobell (4) theilt die Analysen eines *Almandin* aus Nordcolumbien und eines *Spessartin* von Aschaffenburg mit : Almandin. Spessartin.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
1)	40,6	18,5	1,1	5,4	17,1	4,2	12,5
2)	38,70	18,50	—	—	13,32	1,53	27,40.

H. Vogelsang (5) hat den *Labradorit* von der Küste Labradorit. von Labrador mikroskopisch untersucht. Er fand in demselben sogenannte „Mikrolithe“, über deren Bedeutung für die Farbe des Minerals sowohl, als auch über deren mineralogischen Character Er Untersuchungen angestellt hat. Wir verweisen auf die ausführliche Abhandlung, welcher Tafeln in Farbendruck beigegeben sind. Bei dieser Gelegenheit theilt Vogelsang folgende Analyse eines Labradorits mit :

(1) Pogg. Ann. CXXXV, 561; Jahrb. Min. 1869, 372. — (2) Jahresber. f. 1865, 833. — (3) Jahrb. Min. 1868, 352, 346; Instit. 1868, 328 aus Verhandl. geolog. Reichsanstalt 1867, Nr. 14, 315 bis 316. — (4) J. pr. Chem. CV, 195, 197; Jahrb. Min. 1869, 234, 235. — (5) Arch. néerl. III, 1.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	NaO	KO	Summe
56,21	29,19	1,31	11,14	0,51	1,37	Spur	99,73.

**Damourit.** G. Tschermak (1) beschreibt eine *Pseudomorphose von Cyanit nach Damourit*, deren Resultat ein Mineral von höchst merkwürdigem, dem des Onkosin gleichenden Verhalten ist. Die Analyse des Damourits ergab :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
45,48	38,15	Spur	0,17	0,76	9,25	1,12	4,69	99,62.

**Hornblende** Fr. Nies (2) berichtet über die *Krystallform einer Hornblende* aus dem Basalt von Härtlingen in Nassau, die besonders durch das Vorherrschen der Hemipyramide characterisirt ist. Nach einer Mittheilung von R. Blum (3) kommt derselbe Typus nicht nur bei den Hornblenden, sondern auch bei den *Augitkrystallen*, welche am Wolfsberg bei Czernoschein in Böhmen sich finden, vor.

**Hauyn.** Fr. Hessenberg (4) hat einen eigenthümlichen Krystall von *Hauyn* von Marino am Albaner Gebirge beschrieben.

**Wasserhaltige Silicate. Aquacreptit.** U. Shepard (5) beschreibt ein neues Mineral, das sich in West-Chester in Pennsylvanien findet, und welchem Er wegen seines Verhaltens im Wasser den Namen *Aquacreptit* gegeben hat. Es findet sich im Serpentin. Härte = 2,5, spec. Gew. 2,05 bis 2,08. Zerklebrlich, gelblichbraun. Zwei Analysen ergaben :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HO	Summe
43,03	5,56	19,58	12,30	17,40	97,87
41,00	4,00	17,60	13,30	23,00	98,90.

Beim Glühen verliert es 23 pC. an Gewicht.

**Pyrophyllit.** Nach Gümbel (6) ist das seither für Talk gehaltene Mineral, welches in manchen älteren Thonschiefern als

(1) Jahrb. Min. 1869, 482 aus Wien. Acad. Ber. LVIII, 2. Abthl., Juniheft. — (2) Jahrb. Min. 1868, 53. — (3) Jahrb. Min. 1868, 464. — (4) Jahrb. Min. 1868, 606 aus Mineralog. Notiz. VIII, 48 bis 44. — (5) Sill. Am. J. [2] XLVI, 256; Jahrb. Min. 1869, 84. — (6) Jahrb. Min. 1869, 83 aus Ber. bay. Acad. 1868, I, 498.

*Versteinierungsmittel der Graptolithen* auftritt, *Pyrophyllit*, Pyrophyllit.  
wie sich aus folgender Analyse ergibt :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HO	Summe
58,87	34,87	5,77	99,51.

J. Wallace Young (1) theilt die Analyse eines grünen faserigen Minerals von Cathkin mit :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	HO	CaO, CO <sub>2</sub>
31,95	15,40	21,10	20,95	6,30	4,30
33,38	16,10	22,04	21,90	6,58	—

Nach E. W. Roos (2) bildet der *Wilsonit* aus der Wilsonit.  
Grafschaft St. Lawrence pfirsichblüthrothe prismatische Aggregate. Härte = 3,5; spec. Gew. 2,77 bis 2,78. Glasglänzend und durchscheinend. Nach Abzug von 15 pC. Kalkspath, welcher beigemengt ist, enthält er :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	KO	NaO	HO	Summe
47,46	30,51	3,63	0,53	8,78	2,43	6,09	99,43.

Der Wilsonit ist begleitet von Kalkspath, grüner Hornblende (Pargasit) und Steatit, und durch die ganze Masse des Minerals sind kleine Graphitblätter zerstreut.

Igelström (3) theilt folgende Mineralanalysen mit :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	HO	KO, NaO	<small>Epiphanit. Steinmark. Damourit. Pyrophyllit.</small>
1)	37,11	21,13	—	20,00	Spur	—	14,03	7,83	—	
2)	40,09	44,18	—	—	—	9,76	4,60	1,32	—	
3)	50,26	36,77	—	—	—	—	—	12,91	—	
4)	43,41	35,17	4,62	—	—	—	1,40	4,50	10,90	
5)	59,86	33,44	0,77	—	—	Spur	0,44	7,46	—	

1) *Epiphanit*  $3(2\text{RO} \cdot \text{SiO}_2) + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + 4\text{HO}$  (4).  
Grüner chloritischer Bestandtheil eines Glimmerschiefers von Tvärån (Wermland); 2) der andere weißse margaritähnliche Bestandtheil desselben Glimmerschiefers;

(1) Chem. News XVIII, 216. — (2) Sil. Am. J. [2] XLV, 47; Bull. soc. chim. [2] X, 387; J. pr. Chem. CV, 128. — (3) J. pr. Chem. CIV, 468. — (4) Igelström nimmt die Kieselsäure SiO<sub>2</sub> an und demnach sind seine Formeln anders geschrieben.

3) *Steinmark* in einem titanhaltigen Glimmerschiefer, von Horrsjöberg des Neukirchspiels (District Elfdal); 4) *Damourit*, ebendaher; 5) *Pyrophyllit*, ebendaher, mit der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{HO}$ .

**Thomsonit.** Nach K. Haushofer (1) kommt *Thomsonit* auf der Seisser Alpe, begleitet von Kalkspath, in blätterigen und breitstrahligen Parthien vor. Die Analyse ergab:

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	NaO	HO
39,60	31,55	11,98	4,10	13,10.

**Kämmererit.** Nach N. v. Kockscharow (2) hat der *Kämmererit* zur Grundform eine hexagonale Pyramide, deren Endkanten =  $122^\circ 30' 15''$ , deren Seitenkanten =  $148^\circ 16' 20''$ . Er findet sich besonders in den Umgebungen des See's Itkul, in der Gegend von Bisserk, stets auf Klüften von Chromeisenerz.

**Kotchoubeyit.**  
**Pennin.** N. v. Leuchtenberg (3) theilt die Resultate der Untersuchung von *Kotchoubeyit*, *Kämmererit* und *Pennin* mit. Er erklärt auf Grund der optischen Eigenschaften *Kotchoubeyit* für eine eigenthümliche Species der Chlorite, während *Kämmererit* nur als ein chromhaltiger *Pennin* anzusehen sei. Die Analysen gaben folgende Resultate:

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MgO	HO	Summe
Kotchoubeyit	32,67	13,18	4,09	2,22	35,75	12,63	100,53
Kämmererit	32,78	18,90			35,54	12,78	

Daraus entwickelt Leuchtenberg die Formeln:

*Kotchoubeyit*  $7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{MgO} \cdot 9\text{HO}$  zweiaxig.  
*Kämmererit* und *Pennin* „ „ „ „ einaxig.

**Melopsit.** Nach Fr. Goppelsröder (4) ist der *Melopsit* ein Magnesiasilicat mit nur geringem Thonerdegehalt, wie aus folgender Analyse hervorgeht:

(1) J. pr. Chem. CIII, 305; Jahrb. Min. 1869, 84. — (2) Jahrb. Min. 1868, 77 aus Materialien zur Mineralogie Rußlands V, 55 bis 55. — (3) N. Petersb. Acad. Ber. III, 33. — (4) J. pr. Chem. CV, 126; Jahrb. Min. 1869, 232.

Verlust beim Glühen, HO u. org. Substanz	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4,588	50,099	85,844	3,862	0,021	5,616.

Th. D. Rand (1) beschreibt ein neues Mineral, welches im Kryolith von Ivigtok in Grönland vorkommt und das er *Ivigtit* nennt. Es ist von bläsigelblichgrüner Farbe, manchmal gelb, seine Härte = 2 bis 2,5, spec. Gew. 2,05. Die Analyse, welche wegen Mangels an Material ziemlich ungenau ausfiel, ergab :

HO	Fl	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaO	Verlust
3,42	0,75	36,49	7,54	24,09	16,08	11,68.

G. Rose (2) giebt an, daß der *Serpentin von Reichenstein* in Schlesien, der nach Wöhler seine schwarze Färbung innig beigemengtem Magneteisen verdankt, selbst magnetisch ist, sich in Salzsäure unter Zurücklassung weißer Kieselsäure allmählig auflöst, und in Wasserstoffgas geglüht Wasser und ein Sublimat von Arsenik liefert, während er dabei schwarz wird, und dann von vielen feinen Adern von metallischem Eisen (und einem niedrigen Arsenikeisen?) durchzogen erscheint. Eine Analyse durch Ulex gab :

SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeAs	HO	Summe
87,16	36,24	1,48	10,66	2,70	12,15	100,34.

Nach R. Hermann (3) ist der *Achтарagdīt* eine Verbindung von 70,23 Th. Granat und 28,71 Th. MgOHO und vermuthlich entstanden aus einer Mischung von 1 Mol. Granat und 2 Mol. Boracit. Durch Wasserdämpfe könnte die Borsäure aus dieser Mischung ausgetrieben worden sein. Er stellt ein Triakistetraëder  $\frac{2 \text{ O } 2}{2}$  dar. Seine Härte = 2,5; spec. Gew. 2,32 und Zusammensetzung :

(1) Sill. Am. J. [2] XLVI, 400; Jahrb. Min. 1869, 284. —  
 (2) Jahrb. Min. 1868, 78 aus Zeitschr. deutsch. geol. Gesellsch. XIX,  
 Nr. 2, 248. — (3) J. pr. Chem. CIV, 182; Bull. soc. chim. [2] X,  
 390; Jahrb. Min. 1869, 86.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	CO <sub>2</sub>	HO	MnO	Summe
28,27	13,06	14,07	0,42	14,41	20,07	1,00	8,64	Spur	99,94.

Das Eisenoxydul des Granats scheint hiernach fast vollständig in Oxyd übergegangen zu sein.

Titanate  
und  
Niobate.  
Sphen.

Der *Sphen* aus dem Zillerthale zeigt nach Fr. Hessenberg (1) als vorherrschende Gestalten der Zwillinggruppe:  $0P \cdot \frac{2}{3}P2 \cdot P\infty \cdot P\infty \cdot P\infty$ , während untergeordnet erscheinen:  $\infty P3 \cdot \frac{1}{3}P\infty \cdot 4P4$ . —  $2P2 - \frac{1}{2}P$ .  $8P8 \cdot 3P\infty \cdot \infty P8$ .

Greenovit.

Fr. Hessenberg (2) berichtet über einen in der Senckenbergischen Sammlung befindlichen *Greenovitrystall* von St. Marcel. Derselbe zeigt, am einen Ende gut ausgebildet, folgende Flächen: —  $2P2 \cdot \frac{2}{3}P2 \cdot 0P \cdot P\infty \cdot P\infty$ . Am anderen Ende ist der Krystall mit einer sehr ausgezeichneten ebenen Spaltfläche abgespalten. Daraus leitet Hessenberg das Symbol einer neuen Hemipyramide  $+ \frac{9}{11}P\frac{2}{3}$  ab. Diese Spaltfläche tritt stets nur einseitig, halbflächig auf. Die Resultate der Messungen sind folgende:

$$\begin{aligned} - 2P2 : - 2P2 &= 110^{\circ}58' & - 2P2 : P\infty &= 135^{\circ}30' \\ - 2P2 : \frac{2}{3}P2 &= 108^{\circ}51' & - 2P2 : 0P &= 119^{\circ}30' \\ \frac{2}{3}P2 : \frac{2}{3}P2 &= 136^{\circ}17' & - 2P2 : \frac{9}{11}P\frac{2}{3} &= 121^{\circ}12'. \end{aligned}$$

Hessenberg untersuchte noch einen anderen *Greenovitrystall*, der ein Zwilling nach dem gewöhnlichen Titangesetz ist. Die Flächen sind  $\frac{2}{3}P2$ . —  $2P2 \cdot \frac{2}{3}P\infty$ .  $\frac{2}{3}P2 \cdot P\infty \cdot 0P$  und  $\frac{9}{11}P\frac{2}{3}$  (Spaltfläche). Die *Greenovitrystalle* finden sich, begleitet von Manganepidot, Braunit und Grammatit, eingewachsen in pseudomorphen Milchquarz. Die Altersfolge dieser Mineralien giebt Hessenberg folgendermaßen an: zuerst Grammatit, Manganepidot und Braunit, dann *Greenovit*.

(1) Jahrb. Min. 1868, 606 aus Mineralog. Notiz. VIII, 1868, 11 bis 14. — (2) Jahrb. Min. 1868, 479 aus Mineralog. Notiz. VIII, 1868, 17 bis 27.

Nach R. Hermann (1) hat der *Tschewkinit* von Coro-Tschewkinitt. mandel folgende Zusammensetzung :

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ThO	CeO	LaO	DiO	YO	FeO	CaO	MgO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Glüh- verlust
19,68	19,00	14,40	23,10		8,00	9,02	4,67	1,48	0,25	4,29	1,16	
												40,5

M. Websky (2) beschreibt ein neues Mineral, *Kochellit*, Kochellit. welches krustenartige Ueberzüge auf Aggregaten von Titan-eisen und Krystallen von Fergusonit bildet. Es findet sich bei Schreiberhau in Schlesien. Härte = 3 bis 3,5. Spec. Gewicht = 3,74. Die Analyse ergab :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NbO <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	ThO	YO	CaO	U <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HO	Verlust (PbO ?)
4,49	1,41	29,49	12,81	1,28	17,22	2,10	0,43	12,48	6,52	1,83.

An der gleichen Stelle findet sich ein Granat, der nach Websky ein *Eisenthongranat* ist, dessen spec. Gew. = 4,197. Seine Zusammensetzung ist :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO	MnO	YO	Summe
35,88	20,65	0,76	31,52	8,92	2,64	100,35.

Nach G. Strüver (3) zeigen die Krystalle eines *Phosphate Apatit*. *Apatits* von der Mussa Alpe im Alathale folgende Combinationen :  $0 P \cdot \infty P \cdot \infty P 2 \cdot \frac{\infty P^{2/3}}{2} \cdot P \cdot \frac{1}{2} P \cdot 2 P \cdot 2 P 2 \cdot P 2 \cdot \frac{3 P^{1/2}}{2} \cdot \frac{4 P^{1/2}}{2} \cdot \frac{2 P^{1/2}}{2} \cdot \frac{3/2 P^{1/2}}{2}$ . Die letzte Pyramide ist neu. Diese Krystalle schliessen zuweilen Dodecaëder von Granat ein.

H. Grüneberg (4) nimmt an, daß die nassauischen *Phosphorit*. Phosphorite entstanden sind aus den Lösungen der im Schalestein oder Porphyr enthaltenen Phosphorsäure mittelst kohlensäurehaltiger Wasser, und zwar entweder durch

(1) J. pr. Chem. CV, 332; Jahrb. Min. 1869, 480. — (2) Jahrb. Min. 1868, 607 aus Zeitschr. deutsch. geolog. Gesellsch. 1868, 250 bis 257. — (3) Jahrb. Min. 1868, 604. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 84.



**Phosphorit.** Verdunsten der Lösung ähnlich dem Tropfstein oder durch Infiltration von kohlens. Kalk mittelst jener phosphors. Lösungen. Für die erste Bildung spricht das Vorkommen von grünlich durchscheinender Substanz, welche ein von Röhren durchzogenes stalaktitartiges Gefüge zeigt, und für die zweite die Existenz eines Stückes von gelbbrauner Farbe, welches den Abdruck eines ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Zoll großen Kalkspathkrystals nachweist.

W. Wicke (1) theilt folgende Analyse eines *Phosphorits* aus Nassau mit :

CaO	MgO	KO	NaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	PO <sub>5</sub>	Fl	Cl	in HCl	Summe
51,97	0,42	1,22	1,22	2,43	2,22	3,24	34,86	2,62	Spur	1,46	101,66.

D'Adhémar (2) theilt folgende Analyse eines *Phosphorits* von Sombbrero mit :

Wasser	3,52	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PO <sub>5</sub>	3,62
Organische Stoffe	5,06	CaO, SO <sub>2</sub>	0,86
CaO an org. Subst. geb.	6,97	KCl	0,09
CaO, CO <sub>2</sub>	5,34	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,10
3 CaO, PO <sub>5</sub>	64,67	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,03
2 MgO, HO, PO <sub>5</sub>	2,39	Kali und Kalksilicat	0,76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PO <sub>5</sub>	1,95.	Verlust	0,64.

**Chalkolith.** Nach N. v. Kockscharow (3) findet sich *Chalkolith* auf der Wolfsinsel im Onegasee. Er bildet dort kleine, viereckige, smaragdgrüne Tafeln, welche mit Nadeleisenerz auf Drusen von Amethystkrystallen aufgewachsen sind.

**Sarkopsid.** M. Websky (4) beschreibt ein neues Mineral aus Schlesien, welches Er *Sarkopsid* nennt und dessen Analyse ergab :

PO <sub>5</sub>	CaO	MnO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HO
34,73	3,40	20,57	30,53	8,83	1,94.

(1) Jahrb. Min. 1869, 88 aus Journal f. Landwirtschaft 2, 1868, 219. — (2) Bull. soc. chim. [2] X, 315. — (3) Jahrb. Min. 1868, 78 aus Materialien zur Mineralogie Rußlands V, 35 bis 37. — (4) Jahrb. Min. 1868, 607 aus Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. 1868, 245.

Da das Mineral eine Reaction auf Flusssäure gab, so nimmt Websky die Formel:  $3 \text{PO}_5(2 \text{FeO} + \text{MnO}) + \text{PO}_5(2 \text{MnO} + \text{CaO}) + (\text{FeFl} + \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{HO})$  an. Das Mineral findet sich neben Vivianit in Schriftgranit.

C. W. Blomstrand (1) theilt folgende Analysen theils neuer schwedischer Mineralien mit:

Berlinit. Trolleit. Augellith. Attakolith. Kirrolith. Svanbergit. Cyanit. Westamit. Næsumit.

	$\text{PO}_5$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{NaO}$	$\text{PbO}$	$\text{SO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{HO}$
1	54,45	40,07	0,25	—	—	—	—	—	—	—	4,61
2	54,78	—	—	—	—	—	—	—	—	0,48	3,70
3	54,57	40,09	—	—	—	—	—	—	—	—	4,05
4	46,27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	46,87	—	3,02	—	—	—	—	—	—	—	—
6	45,89	—	2,22	—	—	—	—	—	—	0,68	—
7	46,49	42,96	2,96	—	—	0,97	—	—	—	—	6,23
8	46,72	43,26	2,75	—	—	0,97	—	—	—	—	—
9	35,04	49,15	0,89	0,31	—	1,09	—	—	—	—	12,85
10	36,06	39,75	3,98	8,02	0,33	18,19	0,45 FeO	—	—	6,90	—
11	39,17	—	—	—	—	27,94	—	—	—	—	4,98
12	39,36	21,03	—	2,14	0,20	28,07	0,87	0,11	—	4,60	4,69
13	15,70	34,95	—	—	0,24	16,59	0,73	8,82	15,97	—	12,21
14	16,33	35,29	—	—	—	17,07	—	—	16,18	—	11,75
15	15,55	32,96	2,91	—	0,16	15,78	—	—	—	21,74	10,10

1 bis 3 ist *Berlinit* mit der Formel  $2(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{PO}_5) + \text{HO}$ ; 4 bis 8 *Trolleit*, ein neues Mineral,  $4 \text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{PO}_5 + 3 \text{HO}$ ; 9 *Augellith*,  $2 \text{Al}_2\text{O}_3, \text{PO}_5 + 3 \text{HO}$ ; 10 *Attakolith*, ein neues Mineral,  $3(\text{CaO}, \text{MnO}), \text{PO}_5 + 2 \text{Al}_2\text{O}_3, \text{PO}_5 + 3 \text{HO}$ ; 11 bis 12 *Kirrolith*, ein neues Mineral,  $2(3 \text{CaO}, \text{PO}_5) + 2 \text{Al}_2\text{O}_3, \text{PO}_5 + 3 \text{HO}$ ; 13 bis 14 *Svanbergit*; 15 ein braunrothes, mit derben Phosphaten gemischt vorkommendes Mineral. Außerdem theilt Blomstrand noch die Analysen folgender Silicate mit:

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{PO}_5$	$\text{HO}$
1.	38,82	58,93	1,40	—	—	—	—	1,37
2.	42,53	51,14	1,01	—	—	—	1,15	4,17
3.	48,79	28,44	1,30	0,34	13,21	—	2,41	4,21
4.	30,47	30,45	15,00	8,55	8,54	1,60	1,08	7,35.

(1) J. pr. Chem. CV, 337; Jahrb. Min. 1869, 481.

1. ist *Cyanit*; 2. *Westanit*, ein neues Mineral,  $2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{SiO}_2 + \text{HO}$ ; 3. *Näsumit* (nach Abzug der  $\text{PO}_5$  als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PO}_5$ ),  $\text{RO}$ ,  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{SiO}_2 + \text{HO}$ ; 4. ein sehr spärlich auftretendes Mineral in schwarzbraunen dünnen Krystalltafeln.

Arseniate.  
Cornwallit.

A. H. Church (1) berichtet über die Analyse eines *Cornwallit*. Mittel aus mehreren Analysen :

CuO	AsO <sub>5</sub>	PO <sub>5</sub>	HO
59,95 *)	30,47 **)	2,71	8,23.

\*) Mittel aus 7 Analysen.

\*\*) Mittel aus 4 Analysen.

Daraus entwickelt Er die Formel  $5\text{CuO}$ ,  $\text{AsO}_5$ ,  $3\text{HO}$ . In dem Mineral ist ein Theil der Arsensäure isomorph durch Phosphorsäure vertreten.

Adamin.

Nach A. Damour (2) findet sich *Adamin* am Cap Garonne (Département du Var) und hat folgende Zusammensetzung :

AsO <sub>5</sub>	ZnO	CuO	CoO	HO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Summe
39,24	49,11	1,75	5,16	4,25	Spuren	99,51.

Daraus berechnet Er die Formel  $4\text{ZnO}$ ,  $\text{AsO}_5 + \text{HO}$ . Der *Adamin* ist an diesem Fundort häufig sehr innig verwachsen mit *Olivinit*.

Chromate.  
Lazmannit.

Nordenskiöld (3) beschreibt ein neues Mineral, welches Er *Lazmannit* nennt. Es findet sich zu Beresowsk (Sibirien), hat eine Härte = 3, spec. Gew. = 5,77, Farbe olivengrün. Die Analysen ergaben :

PbO	CuO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>	PO <sub>5</sub>	HO
61,26	12,43	1,09	15,26	8,06	1,31
61,06	10,85	1,28	16,76	8,75	0,90.

Hieraus leitet Nordenskiöld die Formel  $3(\frac{2}{3}\text{CuO} + \frac{1}{3}\text{HO})\text{PO}_5 + 2(3\left\{\frac{\text{PbO}}{\text{CuO}}\right\}2\text{CrO}_3)$  ab. Nordenskiöld

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 276; J. pr. Chem. CV, 191; Jahrb. Min. 1869, 580. — (2) Compt. rend. LXVII, 1124; Instit. 1868, 413; Jahrb. Min. 1869, 479. — (3) J. pr. Chem. CV, 335; Jahrb. Min. 1869, 371.

nimmt in diesem Mineral eine Isomorphie von  $\text{PO}_5$  und  $\text{CrO}_5$  an und construirt gestützt darauf die allgemeine Formel  $a[(\frac{2}{3}\text{RO} + \frac{1}{3}\text{HO})_3\text{PO}_5] + b(3\text{RO}, 2\text{CrO}_5)$ .

G. J. Brush (1) beschreibt ein neues Mineral *Sussexit* von Mine Hillgrube (Cy. Sussex, New-Jersey), Structur faserig, bisweilen spaltbar nach einer Richtung. Farbe weiß mit gelblichem oder röthlichem Stich. Durchscheinend, seide- bis perlgänzend. Härte etwas über 3. Ritzt Kalkspath, aber nicht Arragonit. Spec. Gew. = 3,42. Mittel aus mehreren Analysen :

Borate.  
Sussexit.

$\text{BoO}_3$	$\text{MnO}$	$\text{MgO}$	$\text{HO}$	Summe
31,89	40,10	17,08	9,59	98,61.

Daraus leitet Brush die Formel  $(\text{MnO}, \text{MgO})_2, \text{BoO}_3 + \text{HO}$  ab.

How (2) beschreibt ein neues Mineral „*Silicoborocalcit*“ von Brookville bei Windsor in Neuschottland. Es bildet Knollen von der Größe einer Nuss, bis zu der eines Taubeneies, hat ebenen Bruch, Härte bis zu 3,5, spec. Gew. = 2,55, ist weiß, glasglänzend, durchscheinend bis durchsichtig, giebt beim Erhitzen viel Wasser, schmilzt leicht vor der Lampe und gelatinirt mit Salzsäure. How giebt ihm die Formel :  $2(\text{CaO}, \text{SiO}_2) + 2(\text{CaO}, 2\text{BoO}_3, \text{HO}) + \text{BoO}_3, 3\text{HO}$ , gestützt auf mehrere Analysen, deren Mittel :

Silicoboro-  
calcit.

$\text{CaO}$	$\text{BoO}_3$	$\text{SO}_2$	$\text{MgO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{HO}$
28,90	43,38	1,03	Spur	15,19	11,55.

Danach betrachtet How das Mineral als eine Vereinigung von Wollastonit, Kalkbiborat und Sassolin. Es findet sich sowohl in Gyps als auch in Anhydrit eingewachsen.

F. A. Genth (3) theilt die Analyse eines *Bronchantits* von Arizona mit :

Sulfate.  
Bronchantit.

(1) Sill. Am. J. [2] XLVI, 240; Chem. News XVIII, 156; J. pr. Chem. CV, 319; Jahrb. Min. 1869, 83. — (2) Phil. Mag. [4] XXXV, 82; Sill. Am. J. [3] XLV, 117; J. pr. Chem. CIV, 445; Jahrb. Min. 1868, 848. — (3) Sill. Am. J. [2] XLV, 321; J. pr. Chem. CV, 253.

HO	Cl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
14,46	0,81	0,33	67,75	13,55	3,60
—	0,33	0,52	67,69	13,27	3,59.

Linarit.

N. v. Kockscharow (1) hat in einer ausführlichen Abhandlung die Krystallform des *Linarits* beschrieben. Die Resultate Seiner Untersuchung lassen sich nicht in kurzem Auszug mittheilen; es sei daher auf die Abhandlung verwiesen.

Gyps und  
Anhydrit.

A. Kenngott (2) berichtet über ein Vorkommen von *Gyps* und *Anhydrit*, als Einschluss in Kalkstein. Bezüglich Seiner Bemerkungen über die vermuthliche Entstehung der unmittelbar neben einander liegenden Krystalle beider Körper, und hieran sich anschließender Versuche, verweisen wir auf die Abhandlung.

Cölestin.

N. v. Kockscharow (3) beschreibt den *Cölestin* von *Russland*. Er findet sich dort hauptsächlich in der Kirgisensteppe, am Berge Altün-Tübe in Turkmanien, am östlichen Ufer des kaspischen Meeres. Es sind dort zwei Varietäten bekannt, eine krystallisirte und eine stengelig-strahlige. Außerdem findet sich Cölestin in Schichten weissen Kalksteins beim Dorfe Troitzkoje am rechten Ufer der Dwina.

Barytöle-  
stin.

V. v. Zepharovich (4) beschreibt einen *Barytölestin* vom Greiner in Tyrol, welcher von Spargelstein, Dolomit und Talk begleitet vorkommt. Er ist eine Mischung der isomorphen Sulfate BaO, SO<sub>3</sub> und SrO, SO<sub>3</sub>. Man kann ihm nach seiner Zusammensetzung die Formel 3 (BaO, SO<sub>3</sub>) + SrO, SO<sub>3</sub> geben. F. Ullik (5) machte ebenfalls einige Bemerkungen über diesen Barytölestin.

(1) Mém. Acad. Imp. Pétersb. XIII, Nr. 3; N. Petersb. Acad. Bull. XIII, 472; Jahrb. Min. 1869, 478. — (2) Jahrb. Min. 1868, 577. — (3) Jahrb. Min. 1868, 78 aus Materialien zur Mineralogie Russlands V, 5 bis 12. — (4) Jahrb. Min. 1869, 87 aus Wien. Acad. Ber. (erste Abthl.) LVII; Instit. 1868, 327. — (5) J. pr. Chem. CIV, 190.

A. Kennigott (1) hat das Verhältniß der Krystall-<sup>Susannit und Leadhillit.</sup>formen von *Susannit* und *Leadhillit* untersucht und spricht die Vermuthung aus, daß der *Susannit* in Drillingsgestalten krystallisirender *Leadhillit* ist.

G. vom Rath (2) beschreibt *Kalkspathkrystalle* von Kron-<sup>Carbonate. Kalkspath.</sup>weiler, unweit Oberstein an der Nahe, welche in Blasenräumen des Melaphyrs gefunden wurden. An denselben treten als neu die Formen:  $-\frac{5}{4}R^{23}/_8$  und  $\frac{4}{5}R^{17}/_8$  auf.

G. Rose (3) hat über die Entstehung der im *Kalkspath* vorkommenden hohlen Kanäle Mittheilung gemacht.

G. Tschermak (4) beschrieb den *Sylvin von Kaluss* <sup>Chloride. Sylvin.</sup> in Galizien und Huyssen (5) den *krystallisirten Sylvin* von Stassfurt. Letzterer bildet Hexaëder bis zu 2 Zoll Kantenlänge, meist in Combination mit Octaëder. Seine Analyse ergab:

Cl	K	Mg	SO <sub>3</sub>	Rückstand
49,316	44,807	0,207	—	0,205
48,699	45,698	0,093	0,522	—

A. Frank (6) berichtet über das Vorkommen von *krystallisirtem Sylvin* und *krystallisirtem Kainit* <sup>Sylvin und Kainit.</sup> in Stassfurt. Letzterem giebt Er die Formel  $KOSO_3 + MgOSO_3 + MgCl + 6HO$ , gestützt auf die Analyse, welche ergab:

KO, SO <sub>3</sub>	MgO, SO <sub>3</sub>	MgCl	HO
36,84	25,24	18,95	19,47.

Zugleich theilt Er seine Ansichten über die Bildung beider Mineralien mit.

J. B. Schöber (7) hat sich in einer ausführlichen <sup>Polyhalit.</sup>

(1) Jahrb. Min. 1868, 319. — (2) Pogg. Ann. CXXXV, 572; Jahrb. Min. 1869, 367. — (3) Jahrb. Min. 1869, 477 aus Abhandl. der Berlin. Acad. 1868, 57. — (4) Wien. Acad. Anz. 1868, Nr. III, 24; Wien. Acad. Ber., 2. Abth., LVIII, 144; Jahrb. Min. 1868, 484; J. pr. Chem. CIII, 250; Instit. 1868, 230. — (5) Jahrb. Min. 1868, 483 aus Ber. naturforsch. Gesellsch. Halle 1867, 23. Nov. — (6) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 121. — (7) N. Rep. Pharm. XVII, 129; Jahrb. Min. 1869, 578.

**Polyhalit.** Abhandlung des Weiteren über die Geschichte und die Natur des *Polyhalits* verbreitet. Er theilt folgende Analyse eines Exemplars von Berchtesgaden mit :

CaO, SO <sub>3</sub>	MgO, SO <sub>3</sub>	KO, SO <sub>3</sub>	NaCl	MgCl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HO	Summe
44,087	19,905	25,498	2,566	0,581	0,400	6,178	99,210.

Bezüglich des Uebrigen, namentlich Seiner Betrachtungen über die Entstehung des *Polyhalits*, den Er für eine wahre chemische Verbindung hält, nicht für ein Gemenge, verweisen wir auf die Abhandlung.

**Sellaït.** *Sellaït* (1) nennt G. Strüver ein Mineral, welches im Anhydrit von Moutier (Savoyen) vorkommt, und welches wahrscheinlich *Fluormagnesium* ist.

**Organoïde.** *Ozokerit.* *Der Ozokerit von Boryslaw bei Drohobycz in Galizien*, bildet nach Andrae (2) faustgroße, stark nach Petroleum riechende Stücke von wachsähnlicher Consistenz und hell- bis dunkelbrauner Farbe, die sich in's Grünliche zieht. Häufig sind die Stücke von Wasser begleitet, das stark salzig ist; mit ihnen lagern hellgraue, bitumenarme Schieferthone.

**Pseudomorphosen.** R. Blum (3) beschreibt im Anschluß an Seine früheren Mittheilungen (4) folgende *Pseudomorphosen*. 1) Malachit nach gediegen Kupfer; 2) Bitterspath nach Kalkspath; 3) Glimmer nach Zoisit; 4) Talk nach Smaragdit; 5) Scheelit nach Wolframit; 6) Zinkspath nach Blende; 7) Bleivitriol nach Bleiglanz; 8) Pyromorphit nach Cerussit; 9) Blende nach Bleiglanz; 10) Brauneisenstein nach Zinkspath; 11) Cerussit nach Barytspath.

(1) Jahrb. Min. 1869, 370. — (2) Jahrb. Min. 1868, 608 aus Verhandl. naturhist. Verein von Rheinland u. Westphalen. — (3) Jahrb. Min. 1868, 806. — (4) Jahresber. f. 1863, 847, 850; Jahresber. f. 1865, 915.

# Chemische Geologie.

---

D. Forbès (1) hat die *Anwendung des Mikroskops* bei geologischen Untersuchungen in einer ausführlichen, mit Abbildungen ausgestatteten Abhandlung beschrieben. Er macht darin namentlich auf den Unterschied aufmerksam, welchen primäre oder Eruptivgesteine und secundäre oder Sedimentärgesteine unter dem Mikroskop zeigen. Wir müssen bezüglich die Einzelheiten auf die Abhandlung verweisen. In einer anderen Abhandlung hat Derselbe (2) allgemeine Betrachtungen über *chemische Geologie* mitgeteilt.

Anwendung  
des Mikro-  
scops bei ge-  
ologischen Un-  
tersuchungen.

K. Haushofer (3) hat die *Zersetzbarkeit der Granite* durch kaltes Wasser untersucht, und kommt zu folgenden Schlufssätzen : 1) der Granit, resp. sein Feldspath, giebt schon bei gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen Alkalien an reines oder kohlensaures Wasser ab. Die 25 fache Gewichtsmenge eines Wassers extrahirt aus feingepulvertem Granit in acht Tagen 0,03 bis 0,04 pC. Alkali, bei fortwährender Bewegung circa 0,05 pC. Eine größere

Gesteins-  
untersuchungen.  
Einwirkung  
des Wassers  
auf Granit.

(1) Chem. News XVII, 64, 75 aus Popular Science Review, October 1867. — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 218; Chem. News XVII, 39. — (3) J. pr. Chem. CIII, 121; Bull. soc. chim. [2] X, 248; Jahrb. Min. 1868, 611.



Zeitdauer scheint die Menge ausgelaugter Substanz nicht erheblich zu ändern. — 2) Wasser, welches bei 0° mit Kohlensäure gesättigt war, extrahirte unter sonst gleichen Verhältnissen etwa die doppelte Menge Alkali, als reines Wasser. Bezüglich der Ausführung der erwähnten Versuche verweisen wir auf die Abhandlung.

Geologische  
Verhältnisse  
der Wittichen-  
er Gegend.

F. Sandberger (1) hat in einer ausführlichen Abhandlung die *geologischen Verhältnisse des Wittichener Thales* im bad. Schwarzwalde beschrieben. Die Resultate der Analysen (von Th. Petersen) einiger daselbst gefundenen Mineralien haben wir schon S. 995 mitgetheilt. Hinsichtlich der Schlusfolgerungen, welche Sandberger aus Seinen Untersuchungen zieht, verweisen wir auf die Abhandlung, da letztere sich nicht in kursem Auszug mittheilen lassen.

Gesteine der  
Insel Hoch-  
land.

J. Lemberg (2) hat Seine Untersuchungen über die Gebirgsarten der Insel Hochland (3) fortgesetzt und nun sein Augenmerk gerichtet auf die Veränderungen, welche die Gesteine durch Zersetzung in ihrer Zusammensetzung erleiden. Bezüglich der Einzelheiten der Untersuchungen müssen wir auf die Abhandlung verweisen und theilen hier nur die Resultate mit. I. Der *Labradoritporphyr* von Lauenakörkia enthält in einer schwarzen Grundmasse Quarz, Labradorit und Orthoklas. — II. Die Grundmasse wird durch Salzsäure in ein basisches Thonerde-Eisen-Silicat und ein saures Thonerde-Alkali-Silicat (Orthoklas?) zerlegt. — III. Die Zersetzung des Porphyrs besteht wesentlich in der Verwitterung des in ihm enthaltenen Labradorits, während die Grundmasse sehr wenig angegriffen wird. Die Labradoritkrystalle zerfallen nach Einbusse von Glanz, Farbe und Festigkeit zu einer thonigen Masse, und werden schließ-

(1) Jahrb. Min. 1868, 385. — (2) Aus Archiv f. d. Naturkunde Liv-, Ehat- und Kurlands IV, 337 bis 392 in Jahrb. Min. 1868, 756. — (3) Jahresber. f. 1867, 1015.

lich ganz fortgeführt. — IV. Trifft der bei der Zersetzung des Labradorits gebildete kohlensaure Kalk mit unverändertem Porphyr zusammen, so werden die im letzteren enthaltenen Alkalien größtentheils, die Kieselsäure theilweise ausgeschieden, der Kalk dagegen aufgenommen; das kalkreiche Product hat ein größeres spec. Gewicht als der unzersetzte Porphyr. — V. Bei der Umwandlung wird das ausgeschiedene Alkali durch mehr als die einfache, meist die doppelte äquivalente Kalkmenge ersetzt. — VI. Bei dem Labradoritporphyr westlich von Pochiakulla wird die Grundmasse schneller zersetzt als die ihr beigemengten Labradorite; die Zersetzung der Grundmasse erstreckt sich gleichmäßig auf alle Stoffe. — VII. Der bei der Zersetzung freigewordene kohlensaure Kalk wandelt den Porphyr in Epidosit um. Alkali scheidet gänzlich aus, Kieselsäure theilweise. — VIII. Die Zersetzung des feinkörnigen Diorits besteht wesentlich in der Fortführung des in ihm enthaltenen Feldspaths. — IX. Der dabei freigewordene kohlensaure Kalk wandelt mit unverändertem Diorit zusammenkommend den in demselben enthaltenen Feldspath in Epidot um, wobei völlige Alkali-, theilweise Kieselsäure-Ausscheidung einerseits und Kalkaufnahme andererseits stattfindet. — X. Die Zersetzung des Amphibolits besteht in der Oxydation des Eisenoxyduls und Aufnahme von Wasser einerseits, und in einer Ausscheidung der Kieselsäure und der Monoxyde andererseits, wobei Magnesia in stärkerem Grade fortgeführt wird, als der Kalk. — XI. Die Umwandlung von Amphibolit in Serpentin verläuft folgendermaßen: Die Hornblende nimmt Fettglanz an und wird in eine dichte amorphe Masse übergeführt, in der sich die Reste der Krystalle als schlecht begrenzte, von dunklen Serpentinpunkthchen durchsetzte, schwach glänzende Flecken lange erhalten, bis schließlic die ganze Masse vollkommen homogen wird. Der chemische Proceß besteht in einer allmähigen Verringerung des Kalks, der Thonerde, des Eisens und der Kieselsäure, einer Vermehrung des Wassers und

Grutene der  
Insel Hoch-  
land.

Gesteine der Insel Hochland.

der Magnesia. Der Kalk ist jedoch längst ausgeschieden, ehe der Serpentinbildungsprocess vollendet ist. Thonerde und namentlich Eisen werden spät ausgeschieden. — XII. Bei der Zersetzung des Oligoklasgranits wird zuerst Kalk, dann Alkali ausgeschieden; der frei gewordene kohlensaure Kalk wandelt Granit in Epidosit um. — XIII. Treffen eisen- und magnesiahaltige Gewässer mit Orthoklas zusammen, so werden dessen Alkalien gänzlich, die Kieselsäure theilweise ausgeschieden; Wasser, Magnesia und Eisen werden aufgenommen. — XIV. Thonerde-Alkali-Silicate (Feldspathe) verhalten sich gegen Kalk- und Magnesialösung wie Alkalisilicate. Alkali tritt aus, Kalk und Magnesia ein; dabei findet immer theilweise Kieselsäureausscheidung statt. — XV. Der Grad der Zersetzbarkeit eines Silicats hängt nicht nur von den in ihm enthaltenen Stoffen, sondern wesentlich von seiner Constitution ab.

Gesteine von Spitzbergen.

G. Lindström (1) hat eine Reihe von *Spitzbergischen Gesteinsarten* beschrieben. Wir entnehmen der Abhandlung die Analysen einiger Mineralien.

I. Ein *Hyperit* von den Gänseinseln im Eisfjord enthielt :

SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	Glühverlust	Alkalien
49,78	9,44	5,65	14,06	14,86	2,97	0,18	1,42	1,70.

II. Ein *Coprolithlager* von Saurie Hock, welches Reste vom Ichthyosaurus führt, enthielt :

CaO	FeO	PO <sub>5</sub>	MgO	Fl	Cl, SO <sub>2</sub>	Fixer Rückstand	Wasser, Kohlens., Bitumen
42,67	0,58	23,49	Spur	0,86	Spuren	16,01	16,39.

III. Ein *Sphärosiderit* von Agardhs Berg enthielt :

FeO, CO <sub>2</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	CaO, SO <sub>2</sub>	3CaO, PO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fixer Rückstand
51,80	6,95	15,86	0,22	1,85	1,35	21,07.

(1) J. pr. Chem. CV, 318.

Außerdem enthielt derselbe 1,90 Bitumen und Feuchtigkeit, sowie Spuren von Chlor.

Auf die Abhandlungen von S. A. Phillips (1) über *die geologischen Verhältnisse der Goldfelder von Californien* müssen wir verweisen. Goldfelder in Californien.

Auf eine Abhandlung von Daubrée (2) über neue *Lager von Kalkphosphat*, und eine Abhandlung von E. Fuchs (3) über die *metallführenden Schichten* der Thäler Trompia, Sabbia und Sassina in der Lombardei können wir nur verweisen. Kalkphosphat. Metalle der Thäler Trompia, Sabbia und Sassina.

Mohr (4) erklärt auf Grund specieller Versuche die *Steinsalzbildung*, indem Er annimmt, das Chlornatrium sei aus einer *übersättigten* Lösung auskrystallisirt. Uebersättigte Kochsalzlösungen hat Mohr in der Weise dargestellt, daß Er gesättigte Lösungen langsam durch Verdunsten sich concentriren ließ, wobei sich zuerst keine Krystalle ausschieden, bis nach etwa drei Tagen eine Ausscheidung begann. Die Lösungen waren jetzt übersättigt. Nun wurde die Verdunstung möglichst verlangsamt, und es schieden sich alsdann die Krystalle am Boden des Gefäßes und nicht an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Diese Krystalle waren glasartig und durchsichtig wie Steinsalz. Steinsalzbildung.

Nach Thiercelin (5) haben an der *Bildung des Salpeters in Peru* theilgenommen: 1) Guano, der überall da gelegen hat, wo sich heute Salpeter findet; 2) der poröse Sand, welcher den Salpeter bedeckt; 3) kohlen. Kalk, der sich dort in derben knollenartigen Massen findet, und 4) Chlornatrium, welches dort sehr verbreitet ist; außerdem 5) der Sauerstoff der atmosphärischen Luft. Zunächst hat sich eine Oxydation des Ammoniaks aus dem Guano durch den Sauerstoff der Luft im Inneren der Salpeterbildung.

(1) Phil. Mag. [4] XXXVI, 321, 422. — (2) Ann. min. [6] XIII, 67. — (3) Ann. min. [6] XIII, 411. — (4) Pogg. Ann. CXXXV, 667. — (5) In der S. 933 angeführten Abhandlung.

**Salpeterbildung.** Schichte porösen Sandes unter Bildung von salpeters. Ammoniak vollzogen, welches letztere Salz durch Umsetzung mit kohlens. Kalk kohlens. Ammoniak, das sich verflüchtigte, und salpeters. Kalk lieferte. Aus diesem bildete sich schliesslich mit Chlornatrium, Salpeter und Chlorcalcium. Ohne die Theilnahme des Guanos erklärt Thiercelin die Salpeterbildung, durch Umsetzung von kohlens. Kalk mit Chlornatrium; das hierbei gebildete kohlens. Natron sei alsdann durch die Salpetersäure des Thaus zer setzt worden. (?)

**Gase der Petroleumquellen.** Nach F. Fouqué (1) bestehen die *Gase, welche den Petroleumquellen in Amerika* entströmen, aus Kohlenwasserstoffen, die der Reihe  $C_nH_{2n+2}$  angehören.

**Mikroskopische Leucite und Nepheline.** Ferd. Zirkel (2) hat 68 Dünnschliffe *leucitführender Gesteine* näher untersucht, und die weite Verbreitung mikroskopischer *Leucite* nachgewiesen. Er untersuchte: 1) Gesteine vom Vesuv und dessen Umgebung; 2) Gesteine aus der Umgebung des Laacher Sees, und 3) Leucitporphyr vom Eichberg bei Rothweil im Kaiserstuhl. Ferner hat Zirkel 90 Dünnschliffe von Basalten untersucht und gefunden, daß Leucit in manchen Basalten und basaltischen Laven vorkommt, jedoch in vielen und zwar den meisten entschieden vermisst wird. Auf eine andere Abhandlung (3) von Zirkel über die Verbreitung *mikroskopischer Nepheline* müssen wir verweisen.

**Quarz in Silicaten.** Bei Gelegenheit der Beschreibung Seines Apparates zur Bestimmung des *Quarzgehaltes in Silicatgemengen* theilt Al. Müller (4) die Analyse einer Anzahl von Silicatgemengen in Bezug auf ihren Quarzgehalt mit. Wir verweisen bezüglich derselben auf die Abhandlung.

**Granatite.** R. Hermann (5) hat das seither für Serpentin ge-

(1) Compt. rend. LXVII, 1045. — (2) Jahrb. Min. 1868, 609 aus Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. 1868, 97 bis 152. — (3) Jahrb. Min. 1868, 697. — (4) In der auf S. 903 citirten Abhandlung. — (5) J. pr. Chem. CIV, 179; Bull. soc. chim. [2] X, 390.

haltene, in der Nähe der Mündung des Baches Achtaragda in den Wilui in Ostsibirien vorkommende Gestein untersucht und *Granatin* genannt, um damit seine Beziehung zum Granat und Serpentin anzudeuten. In diesen Granatin sind eingewachsen die bekannten schönen Kystalle von Grossular und Vesuvian von Wilui, außerdem auch Achtaragdit (s. diesen Bericht S. 1011). Der Granatin ist ein derbes Gestein von tuffartigem Ansehen, mit unebenem mattem Bruche. Undurchsichtig und aschgrau. Härte = 3; spec. Gew. = 2,66. Die Analyse ergab :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	HO	MnO
41,09	9,75	8,83	0,06	16,10	17,92	6,25	Spur.

Daraus berechnet Hermann die Zusammensetzung des Granatins :

Granat	57,43	Theile
Serpentin	42,57	"
	<hr/> 100,00.	

Das Eisenoxydul des Granats hat sich fast vollständig in Eisenoxyd umgewandelt.

J. W. Young (1) hat die sogenannten *Ballagankalksteine* untersucht und theilt mit, daß dieses Gebirge aus 230 abwechselnden Schichten von dolomitischem Kalkstein, Sandstein und Schiefer besteht. Die Kalksteinschichten variiren in ihrer Dicke von 1½ Zoll bis 1 Fuß. Sie haben meistens eine knollenartige Beschaffenheit und sind amorphe Massen. Ihre Farbe ist grau oder schwach röthlich. Einige sind sehr hart, andere bröcklich. Die Schiefer sind meist 1 bis 2 Fuß dick, selten dünner. Mit Salzsäure brausen dieselben. Ihre Analyse ergab :

Sand und Thon	Lösliche Kieselsäure	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	HO und Verlust
77,61	2,73	2,15	1,59	8,87	1,64	5,91.

(1) Chem. News XVIII, 205.

Ballangen-  
kalksteine.

Die Sandsteine sind unrein, meist mit Quarz und Feldspathstücken durchsetzt. Sie entwickeln mit Salzsäure nur eine Spur Kohlensäure. Außerdem durchziehen horizontale Adern von Gyps das Gestein. Die Analyse der Kalksteine ergab bei acht Varietäten :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Unlösliches	18,12	22,40	18,40	21,60	13,59	20,50	20,55	23,25
Kalk	24,16	23,85	23,80	23,50	26,99	24,25	24,10	23,00
Magnesia	16,35	14,15	17,20	14,25	17,21	15,00	15,15	15,10.

1. war von der tiefsten Schicht und 2. bis 8. in der Reihenfolge der Schichten genommen, von unten aufsteigend.

Von 5. wurde noch eine vollständige Analyse gemacht, welche ergab :

Sand und Thon	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	Verlust
11,92	1,67	26,99	17,21	0,64	2,67	38,00	0,90.
Unlösliches							

Zwei Varietäten von Kalkstein der Schichten an den Hügeln bei Greenock ergaben bei der Analyse :

	I.	II.
Unlösliches	8,35	5,7
Kalk	28,65	29,55
Magnesia	18,25	19,25.

Alter der  
Sandsteine.

T. L. Phipson (1) hat in einer kurzen Abhandlung die Möglichkeit der Bestimmung des *Alters der Sandsteine* durch die chemische Analyse besprochen. Wir entnehmen derselben folgendes : 1) Tertiäre Sandsteine geben an Säuren im Allgemeinen Kalk und Eisenoxyd ab ; 2) neue rothe Sandsteine geben Eisenoxyd, Kalk und Magnesia an Säuren ab, welche beiden letzteren im Verhältniß gelöst werden, in dem sie im Dolomit vorkommen ; 3) die Sandsteine der Kohlenformation geben an Salzsäure viel Eisenoxyd und

(1) Chem. News XVIII, 133.

etwas Mangan, Kalk und Magnesia ab; 4) die alten rothen Sandsteine geben Eisenoxyd, Kalk und Magnesia ab, aber der Kalk ist im Ueberschuß gegenüber der Magnesia, in Bezug auf das Verhältniß derselben im Dolomit, in der Lösung; 5) in den älteren Sandsteinen erscheint Talk, oder ein Magnesiasilicat, mit oder ohne die oben genannten Körper.

Alter der  
Sandsteine.

J. W. Young (1) hat die Resultate Seiner Analysen einer Reihe verschiedener *Sandsteine* mitgetheilt. Wir müssen auf die Abhandlung verweisen, da dieselbe sich nicht in kurzem Auszuge wiedergeben läßt.

Nach F. S. Wilk (2) besteht der *Gneifs* in der Gegend von Helsingfors aus zwei Hauptvarietäten: Hornblendegneifs und Glimmergneifs, welche mit einander abwechseln.

Gneifs.

Als ein Glied dieser Gneifsformation ist der Kalkstein von Degerö anzusehen. Eine Analyse desselben ergab:

CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rückstand	Summe
78,47	4,66	0,62	15,93	99,68.

Der Rückstand bestand hauptsächlich aus Feldspath, Quarz und Glimmer. Außerdem ist aber auch Serpentin eingemengt, oft als größere und kleinere sphäroidische Nieren, welche gewöhnlich einen Kern von einem pyralolitähnlichen Mineral enthalten. Dieses zeigt deutlich die Spaltungsrichtungen des Pyroxens, wovon es ohne Zweifel abstammt. — Das spec. Gewicht ist 2,73 bis 2,75.

E. Baudrimont (3) erklärt das Vorkommen von Furchen weißen Sandes in dem *eisenhaltigen Sande von Forges-les-Bains* (Seine et Oise) für eine Folge der reducirenden Wirkung organischer Substanzen auf das Eisenoxyd, welche beide in diesem Sande sich finden. Erstere finden sich gerade in den Furchen weißen Sandes.

Sand von  
Forges-les-  
Bains.

(1) Chem. News XVIII, 169. — (2) Jahrb. Min. 1868, 183. —  
(3) Compt. rend. LXVI, 819; J. Pharm. [4] VII, 323.



Auf eine ausführliche Abhandlung von G. Hinrichs (1) über die *Brennmaterialien, Gesteine und Wasser von Jowa* müssen wir verweisen.

Versteinerte  
Schwämme.

Nach P. Kostytschef und O. Marggraf (2) haben die in den Apatitsandsteinen der russischen Kreideformation vorkommenden *versteinerten Schwämme* folgende Zusammensetzung :

	Hygroskopisches Wasser	Unlösliche unorg. Subst.	Unlösliche org. Subst.	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PO <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
I.	0,22	6,82	0,78	47,99	0,47	0,89	29,84	1,39	6,06
II.	0,46	19,35	0,37	40,43	0,44	1,60	25,79	1,16	5,27
III.	0,31	9,77	0,66	46,62	0,46	0,50	28,69	1,30	5,76

I. Versteinerter Schwamm aus Poliwanowo (Kromy, Gouv. Orel); II. versteinerter Schwamm aus Puttschino (Fateg, Gouv. Kursk); III. versteinerter Schwamm aus Semenowka bei Kursk.

Lava.

C. W. C. Fuchs (3) hat Seine Untersuchungen der *Laven des Versuus* (4) fortgesetzt und theilt nun folgende Analysen mit : I. Lava von 1754, dunkelgrau bis schwarz, porös mit Porphyrstructur. Die Grundmasse ist dicht. Porphyrartig wird die Lava durch zahlreich eingestreute Leucitkörner. Spec. Gew. = 2,750; II. Lava von 1760, enthält wenig Augite. Spec. Gew. = 2,766; III. Lava von 1767, schwärzlichgraue Masse mit eingesprengten Leucitkörnern. Spec. Gew. = 2,727; IV. Lava von 1779, fast schwarz, enthält Leucit. Spec. Gew. = 2,709; V. Lava von 1786, schwarz und sehr dicht, enthält Leucit von sehr lebhaftem glasartigem Glanz. Spec. Gew. = 2,765; VI. Lava von 1794, grünlichgrau, feinkörnig mit Porphyrstructur und Augiteinsprenglingen, die nahezu  $\frac{1}{4}$

(1) Chemical Report on the Fuel, Rocks and Water of Jowa and a method of proximate Analysis of Coals by Gust. Hinrichs. Des Moines 1868. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. XIII, 19; J. pr. Chem. CV, 63. — (3) Jahrb. Min. 1868, 553. — (4) Jahresber. f. 1866, 966.

der ganzen Masse ausmachen. Spec. Gew. = 2,  
viel Magneteisen :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kieselsäure	47,98	50,14	47,83	48,95	48,29
Thonerde	16,16	18,99	19,37	20,90	21,39
Eisenoxyd	5,29	5,16	7,81	6,92	5,28
Eisenoxydul	4,50	5,14	6,20	4,21	5,42
Kalk	10,59	7,89	8,33	7,23	7,84
Magnesia	5,26	2,26	3,63	3,69	3,83
Kali	7,27	7,23	5,67	5,96	5,18
Natron	4,01	3,50	1,70	2,83	4,05
Wasser	0,001	—	—	—	—
	101,06	100,31	100,54	100,69	101,28

O. Silvestri(1) hat bei Gelegenheit der  
des Vesuvs im Jahre 1867 die Lava und die  
untersucht. Er theilt die Laven nach ihrer Besch.  
in fünf Klassen, deren spec. Gew. folgende sind

Körnige Lava 2,7866, schlackige Lava 2,46  
grünliche Lava 2,6695, compacte schwarze Lav  
künstlich wiedergeschmolzene Lava 2,6980. Die  
mensetzung der compacten Lava ist :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO	MnO	MgO	NaO	K
38,888	14,127	17,698	12,698	0,010	3,333	10,000	1,

Außerdem enthält sie Spuren von Phosph.  
Titansäure und Kupfer. Die anderen Laven be  
nähernd die gleiche Zusammensetzung, doch ist  
zum Theil als Oxyd darin. In Wasser sind lösli

von der körnigen	Lava	0,293 pC.
„ „ schlackigen	„	0,184 pC.
„ „ compacten	„	0,099 pC.

Die wässerigen Lösungen enthalten Chloride  
fate. So lange die Laven eine Temperatur besitz  
den Schmelzpunkt des Zinks übersteigt, entwe

(1) Compt. rend. LXVI, 677.

Lava und  
Eruptione-  
gase des  
Yasuyu.

ihnen Dämpfe, welche Sublimationen gaben, deren Zusammensetzung Silvestri ermittelte :

Weiße Sublimate	{	Chlornatrium	98,683
		Chlorkalium	1,317
		Chlorkupfer	Spuren
Graubraune Sublimate	{	Chlornatrium	93,055
		Chlorkalium	1,100
		Kupferoxydul	5,855
Grünliche Sublimate	{	Chlornatrium	97,960
		Chlorkalium	1,425
		Kupferoxychlorür	0,615.

Das Gas, welches gleichzeitig mit diesen Dämpfen entströmte, zeigte sich zusammengesetzt wie folgt :

Stickstoff 86,24; Sauerstoff 13,76; Kohlensäure Spuren.

Ferner beobachtete S., daß die Lava des an der Ostseite herabgeflossenen Stromes Dämpfe ausstieß, welche wasserhaltig waren und sauer reagierten. In Betreff der letzteren Angabe machte Ch. Sainte-Claire Deville einige Bemerkungen (1).

Auf die Abhandlungen von Diego Franco (2), A. Mauget (3) und H. Regnault (4) über denselben Gegenstand und die Bemerkungen von Ch. Sainte-Claire Deville (5) zu der ersten Abhandlung müssen wir verweisen, und heben nur aus der Abhandlung von Diego Franco folgende beiden Analysen heraus :

	I.	II.
Kohlensäure und Spuren schwefliger Säure	5,38	1,08
Sauerstoff . . . . .	18,46	20,28
Stickstoff . . . . .	79,16	78,64.

I. Gas der Fumarole an der Nordwestseite des neu gebildeten Kegels; II. Gas der Fumarole an der Südostseite des alten, 140 Meter vom vulkanischen Centrum entfernten Kraters. Schweflige Säure ist im letztern nicht

(1) Compt. rend. LXVI, 680. — (2) Compt. rend. LXVI, 159. —  
(3) Compt. rend. LXVI, 163. — (4) Compt. rend. LXVI, 166. —  
(5) Compt. rend. LXVI, 162.

enthalten, 1,08 ist also nur Kohlensäure. Die Temperatur von I ist 218° und von II 50°, 2. Einer Mittheilung von L. Palmieri (1) über denselben Gegenstand entnehmen wir folgendes. Die neuen Laven enthalten wie die früheren keine Leucite und sehr wenig Augit, die Dämpfe, welche diesen Laven entströmten, waren neutral, aber die sehr zahlreichen Fumarolen, welche sich auf der Oberfläche ausbreiteten, enthielten Salzsäure und schweflige Säure. Schwefelwasserstoff konnte nicht beobachtet werden. Die Sublimate, welche die Laven gaben, bestanden im Wesentlichen aus Kochsalz und Kupferoxyd, Eisenchlorid wurde keines beobachtet, dagegen Kupferchlorid und Chlorblei, namentlich an den weniger heißen Stellen der Lavaströme. In einer zweiten Mittheilung bespricht Palmieri (2) die Beobachtung Silvestri's (3), daß die Dämpfe, welche der Lava entströmen, sauer reagiren sollen. Eine zweite Mittheilung von Diego Franco (4) enthält die Resultate von Beobachtungen, welche derselbe am 20. Februar 1868, nach einem s. g. „Tempête du volcan,“ gemacht hatte. Er analysirte das Gas, welches an dem höchsten Kegel des Kraters dem Boden entströmte und fand es zusammengesetzt :

Schweflige und Kohlensäure	Sauerstoff	Rückstand (Stickstoff?)	Temperatur die des schmelzen- den Zinks.
18,30	15,49	66,21	

Gleichzeitig sammelte er an den alten Fumarolen das ausströmende Gas, und fand darin :

Kohlensäure	Sauerstoff	Rückstand (Stickstoff?)	(Temperatur)
3,03	20,45	76,52	60°
2,22	19,18	78,60	55°.

(1) Compt. rend. LXVI, 205; im Auszug Jahrb. Min. 1869, 591. —

(2) Compt. rend. LXVI, 917. — (3) Dieser Ber. S. 1082. — (4) Compt. rend. LXVI, 1350; Instit. 1868, 237.

Eruptions-  
gase von den  
Azoren.

Fouqué (1) theilt die Analysen des Gases mit, welches bei der letzten submarinen Eruption auf den Azoren sich entwickelte. Es enthielt :

Sumpfgas	Wasserstoff	Kohlensäure	Sauerstoff	Stickstoff
16,75	0,32	2,27	12,21	68,45.

Und in der Voraussetzung, daß Sauerstoff als Luft dem Gemische beigemischt war :

Sumpfgas	Wasserstoff	Kohlensäure	Stickstoff
40,01	0,76	5,47	54,36.

Um die Veränderungen kennen zu lernen, welche das Gas bei seinem Durchgang durch das Meerwasser erlitten, untersuchte F. das Wasser von der Oberfläche des Meeres 1. und aus einer Tiefe von 205 Klafter 2. Ein Liter entwickelte beim Kochen :

	O	N	CO <sub>2</sub>	Verbrennliches Gas
1. 20,4 CC.	10,19	76,40	13,41 pC.	—
2. 61,8 CC.	1,21	26,48	72,36 „	Spur

In Form von Chlormetallen und schwefels. Salzen enthielt das Wasser im Liter :

	Cl	SO <sub>3</sub>	Spec. Gew. bei 10,2
1.	1,78 Grm.	0,222 Grm.	1,0275
2.	0,984 Grm.	0,339 Grm.	1,0296.

Wasserun-  
tersuchun-  
gen.

Rob. Warington (2) hat die Resultate Seiner Untersuchungen über die Veränderungen, welche kohlens. Kalk enthaltende Wasser durch den Einfluß der Vegetation, des thierischen Lebens und der Jahreszeit erleiden, mitgetheilt.

Quell-  
wasser.  
Deutsche.

Die *Josefsquelle zu Tetschen-Bodenbach* enthält nach A. Wrany (3) in 10000 Theilen :

(1) Compt. rend. LXVI, 915. — (2) Phil. Mag. [4] XXV, 127. — (3) Chem. Centr. 1868, 61.

KO, SO<sub>3</sub> 0,0201  
 NaO, SO<sub>3</sub> 0,0904  
 CaO, SO<sub>3</sub> 0,0122  
 BaO, SO<sub>3</sub> Spur  
 MgCl 0,0362  
 MgO, CO<sub>2</sub> 0,0044  
 CaO, CO<sub>2</sub> 0,1389

FeO, CO<sub>2</sub> 0,1118  
 MnO, CO<sub>2</sub> 0,0051  
 As Spuren  
 SiO<sub>2</sub> 0,0887  
 Halbfreie CO<sub>2</sub> 0,1077  
 Freie CO<sub>2</sub> 0,1282.

Deutsche.

F. Goppelsröder (1) untersuchte eine *Quelle auf dem Gute Dürenberg bei Langenbruck in Baselland* und fand in 1000 CC. von deren Wasser :

1,636 Grm. CaO, SO <sub>3</sub>	0,008 Grm. FeO, CO <sub>2</sub>
0,185 „ MgO, SO <sub>3</sub>	0,005 „ SiO <sub>2</sub>
0,019 „ CaO, CO <sub>2</sub>	0,060 „ Cl in Verbindung
0,024 „ MgO, CO <sub>2</sub>	mit Alkalimetallen,

aufserdem geringe Mengen von Thonerde, Baryt, Strontian, Ammoniak, Phosphorsäure, Salpetersäure und org. Stoffen und Alkalien.

G. Müller (2) hat die *Idaquelle zu Biloves in Böhmen* analysirt und gefunden in 10000 Theilen :

KO, SO <sub>3</sub> 0,210	MnO, CO <sub>2</sub> 0,012
LiO, SO <sub>3</sub> Spur	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Spur
NaO, SO <sub>3</sub> 0,005	SiO <sub>2</sub> 0,275
NaCl 0,252	Organische Substanz 0,009
CaCl 0,014	Freie Kohlensäure 20,182
CaO, CO <sub>2</sub> 0,607	Halbgeb. Kohlensäure 0,322
MgO, CO <sub>2</sub> 0,042	Gebundene Kohlensäure 0,322
SrO, CO <sub>2</sub> Spur	Stickstoff 4,116.
FeO, CO <sub>2</sub> 0,077	

Die ausströmenden Gase enthielten : Kohlensäure 78,31 pC. und Stickstoff 21,69 pC. nach dem Volumen.

R. Bender (3) hat die *Thermen von Neuenahr* analysirt und gefunden in 10,000 Theilen des Wassers der

(1) J. pr. Chem. CV, 120. — (2) Wien. Acad. Ber., zweite Abthl., LVIII, 101; Instit. 1868, 384; J. pr. Chem. CIV, 508. — (3) Arch. Pharm. CLXXXV, 5.

Deutsche. Victoriaquelle I von 36°,25, der Augustenquelle II von 33°,75, der kalten Quelle III von 22°,5 :

	I	II	III
NaO, 2 CO <sub>2</sub>	10,560	10,839	3,681
NaCl	0,917	0,935	0,424
NaO, SO <sub>3</sub>	0,779	0,767	0,310
MgO, 2 CO <sub>2</sub>	3,497	3,497	1,661
CaO, 2 CO <sub>2</sub>	2,748	3,180	1,640
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,020	0,480	0,025
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005	0,182	0,045
SiO <sub>2</sub>	0,198	0,280	0,110
Summe	18,724	20,098	7,896
Freie Kohlensäure	13,760	13,552	13,875
Spec. Gew.	1,00144	—	—
bei	17°,5	—	—

Ferner in 10,000 Theilen des Wassers des alten oder kleinen Sprudels I mit der Temperatur 29°,2 und des neuen oder grossen Sprudels II mit der Temperatur 40° :

	I	II
NaO, CO <sub>2</sub>	7,367	7,4200
NaO, SO <sub>3</sub>	0,913	0,9074
NaCl	1,033	1,1250
CaO, CO <sub>2</sub>	1,850	2,1000
MgO, CO <sub>2</sub>	3,051	2,8701
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,104	0,1900
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,176	
SiO <sub>2</sub>	0,065	0,2430
KO	—	0,2813
LiO	—	0,0018
	14,559	15,1886
Kohlensäure	60,113 pC.	39,936 pC. ihres Volums.

Ferner analysirte Er das Wasser des Mariensprudels, welches bei einer Temperatur von 39°,4 enthielt in 10,000 Theilen :

NaO, CO <sub>2</sub>	5,620	NaCl	0,690
CaO, CO <sub>2</sub>	1,610	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,060
MgO, CO <sub>2</sub>	2,680	SiO <sub>2</sub>	0,190
NaO, SO <sub>3</sub>	0,760	Freie Kohlensäure	7,000
		Halbgeb. Kohlensäure	15,530.

Nach L. A. Buchner (1) enthält die *Schwefelquelle* Deutsche.  
zu Oberdorf im Allgäu :

A. Gasförmige Bestandtheile :

Schwefelwasserstoff . . . 0,02525 Grm. = 17,22 CC. in 1000 CC.

Freie u. halbgeb. Kohlensäure 0,18525 Grm. = 97,62 CC. in 1000 CC.

B. Fixe Bestandtheile in 1000 CC. :

NaCl	0,00132 Grm.	CaO, SO <sub>3</sub>	1,28216 Grm.
NaO, SO <sub>3</sub>	0,02240 "	CaO, CO <sub>2</sub>	0,22675 "
KO, SO <sub>3</sub>	0,01076 "	MgO, CO <sub>2</sub>	0,01195 "
NH <sub>4</sub> O, SO <sub>3</sub>	0,00371 "	SiO <sub>2</sub>	0,00344 "
MgO, SO <sub>3</sub>	0,22698 "		

Außerdem Spuren von Lithion, Thonerde, Eisenoxyd, Salpetersäure, Phosphorsäure und organische Substanzen.

H. Ludwig (2) hat die *Quellen* „Segensborn“ und „Friedensquelle“ bei Rastenberg in Sachsen-Weimar-Eisenach untersucht. 1000 CC. Wasser des Segensborn enthalten :

0,022 Grm. FeO, 2 CO <sub>2</sub>	0,009 Grm. KO, SO <sub>3</sub>
0,004 " MnO, 2 CO <sub>2</sub>	0,003 " 3 CaO, PO <sub>3</sub>
0,052 " MgO, 2 CO <sub>2</sub>	0,010 " lösliche Kieselerde
0,106 " CaO, 2 CO <sub>2</sub>	0,012 " Quellsäure (u. s. w.)
0,002 " NaO, 2 CO <sub>2</sub>	0,036 " freie Kohlensäure u.
0,007 " NaCl	Spuren von salpetrigs. Alkali,
0,004 " NaO, SO <sub>3</sub>	sehr geringe Spuren von Schwefelwasserstoff.

In Summa 0,267 Grm. gelöste Stoffe.

1000 CC. Wasser der Friedensquelle enthalten :

0,0135 Grm. FeO, 2 CO <sub>2</sub>	0,0040 Grm. NaCl
0,0011 " MnO, 2 CO <sub>2</sub>	0,0056 " KCl
0,1502 " CaO, 2 CO <sub>2</sub>	0,0148 " KO, SO <sub>3</sub>
0,0675 " MgO, 2 CO <sub>2</sub>	0,0112 " stickstoffhaltige organ. Substanz
0,0020 " 3 CaO, PO <sub>3</sub>	
0,0033 " Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2 SiO <sub>2</sub>	0,0604 " freie Kohlensäure, Spuren von doppelt-kohlens. Natron, salpetrigs. Alkali und HS.
0,0092 " lösliche Kie- selsäure	

In Summa 0,3428 Grm. gelöste Stoffe.

(1) N. Rep. Pharm. XVII, 357; J. pr. Chem. CIV, 360. — (2) Arch. Pharm. CLXXXIII, 1.



Deutsche.

*Das Schwefelwasser von Seebruch* enthält nach E. Müller (1) in 500 Grm. :

MgCl	0,0080 Grm.	CaO, CO <sub>2</sub>	0,0579 Grm.
KCl	Spur	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PO <sub>5</sub>	0,0027 "
CaO, SO <sub>3</sub>	0,2014 "	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 HO	0,0150 "
MgO, SO <sub>3</sub>	0,0570 "	SiO <sub>2</sub>	0,0217 "
NaO, SO <sub>3</sub>	0,0713 "	Org. Substanzen	0,0016 "
FeO, CO <sub>2</sub>	0,0066 "	HS	8,09 CC.
		CO <sub>2</sub>	32,00 CC.

Russische.

*Das Schwefelwasser von Chilowo bei der Stadt Porchow* enthält nach A. Casselmann (2) in einem Pfund gleich 7680 Gran :

CaO, SO <sub>3</sub>	10,4240 Gran.	NaCl	0,2900 Gran.
CaO, CO <sub>2</sub>	3,8241 "	NaO, SO <sub>3</sub>	0,8502 "
MgO, CO <sub>2</sub>	0,8583 "	SiO <sub>2</sub>	0,0222 "
MgO, SO <sub>3</sub>	2,0502 "	Humussäure	0,0805 "

3,376 Cubikzoll Kohlensäure und 0,19 Cubikzoll Schwefelwasserstoff.  
Die Temperatur des Wassers schwankt zwischen 5 und 7°.

Französische.

Robinet und J. Lefort (3) beschrieben ein *Mineralwasser von Salles-d'Aude*, dessen Analyse Folgendes ergab :

NaCl	6,586 Grm. im Liter	CaO, 2 CO <sub>2</sub>	0,298 Grm. im Liter
KCl	0,512 " " "	FeO, 2 CO <sub>2</sub>	0,268 " " "
MgCl	0,877 " " "	SiO <sub>2</sub>	0,021 " " "
NH <sub>4</sub> Cl	} Spuren	Unlös. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,179 " " "
NaJ, NaBr		Org. Substanz	Spuren.
CaO, SO <sub>3</sub>	2,208 " " "		

Englische.

Sh. Muspratt (4) theilt folgende Analysen des *Wassers zweier Schwefelquellen* mit. Die erste ist der Schwefelbrunnen in Harrogate, die zweite die Hospital mild sulphur spring ebendasselbst :

(1) Arch. Pharm. CLXXXVI, 16. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 1868, 77; Arch. Pharm. CLXXXVI, 20; N. Rep. Pharm. XVII, 394. — (3) J. pharm. [4] VIII, 189. — (4) Chem. News XVIII, 155, 195.

	1.	Englische.
Kohlens. Kalk	10,545	Grains in der Gallone.
Kohlens. Magnesia	2,864	" " " "
Chlornatrium	862,412	" " " "
Chlorkalium	69,897	" " " "
Chlormagnesium	61,769	" " " "
Chlorcalcium	79,878	" " " "
Chlorbaryum	4,998	" " " "
Chlorstrontium	} Spuren	
Chlorlithium		
Schwefelnatrium	16,418	" " " "
Jod- und Bromammonium	Spuren	
	1108,781.	

Kohlensäure	25,55	Cubikzoll in der Gallone.
Schwefelwasserstoff	7,01	" " " "

	2.	
Kohlens. Kalk	18,476	Grains in der Gallone.
Kohlens. Magnesia	12,799	" " " "
Kohlens. Eisenoxydul	Spuren	
Chlornatrium	215,896	" " " "
Chlorkalium	27,913	" " " "
Chlormagnesium	1,792	" " " "
Chlorbaryum	1,222	" " " "
Chlorstrontium	Spuren	
Chlorlithium	} Geringe Spuren	
Jodnatrium		
Bromnatrium		
Ammoniak		
Schwefelnatrium	0,707	" " " "
Kieselsäure u. s. w.	1,608	" " " "
	280,413.	

Kohlensäure	11,50	Cubikzoll in der Gallone.
Sumpfgas	5,47	" " " "
Stickstoff	6,01	" " " "
Sauerstoff	2,02	" " " "
	25,00.	

Die Temperatur des letzteren Wassers ist 44°,5 F. und das spec. Gew. = 1,00268. Die Reaction ist alkalisch.

Thos. Ed. Thorpe (1) berichtet über das *Wasser von Holy Well in Humphrey Head*. Dasselbe hat einen

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 19.

**Englische.** deutlich salzigen Geschmack, schäumt beim Bewegen, vom Entweichen freier Kohlensäure, und zeigt eine schwach alkalische Reaction. Es hat 11°,5 C. und ein spec. Gewicht = 1,00583 bei gewöhnlicher Temperatur und enthält im Liter :

BaO, SO <sub>2</sub>	0,00047 Grm.	NH <sub>4</sub> Cl	0,00033 Grm.
SrO, SO <sub>2</sub>	0,00416 "	MgCl	0,62162 "
CaO, SO <sub>2</sub>	1,26414 "	3 CaO, PO <sub>2</sub>	0,00038 "
KO, SO <sub>2</sub>	0,18107 "	CaF <sub>2</sub>	Spuren
NaO, SO <sub>2</sub>	0,34853 "	CaO, CO <sub>2</sub>	0,13147 "
MgBr	0,00042 "	FeO, CO <sub>2</sub>	0,00313 "
MgJ	Spuren	MgO, CO <sub>2</sub>	0,00024 "
LiCl	0,00202 "	SiO <sub>2</sub>	0,01673 "
NaCl	4,78932 "	Org. Stoffe	Spuren.

Summe 7,26367 Grm.

32,64 CC. Gas.

**Italienische.** G. Tissandier (1) analysirte das *Mineralwasser von Salice* bei Voghéra in Piemont und fand in 1000 CC. 65,532 Grm. gelöste Stoffe, bei einem spec. Gew. = 1,0397. Der feste Rückstand enthielt in Grammen :

NaCl	CaCl	MgJ	CaO, SO <sub>2</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	*)
61,544	1,031	1,338	0,144	0,811	0,165	0,019	0,480.

\*) Thonerde, Eisenoxyd und organische Stoffe.

Nach Ch. Mène und Rocca-Tagliata (2) enthält das Wasser der warmen *Quellen von Ischia bei Neapel* kein Jod und Brom, überhaupt keinen eigenthümlichen Bestandtheil, welchem etwa die Heilwirkungen dieses Wassers zugeschrieben werden könnten, sondern der feste Rückstand besteht nur aus Chloriden und Carbonaten von Kali und Natron, neben wenig Kieselsäure und Schwefelsäure.

Nach De Luca (3) hat das *Wasser der Solfataren von Puzzuoli* eine Temperatur = 45° C. Es enthält freie Schwefelsäure und schwefelsaure Thonerde, Kali, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia.

(1) Bull. soc. chim. [2] IX, 117. — (2) Compt. rend. LXVI, 370. — (3) Compt. rend. LXVII, 909; Instit. 1868, 354.

J. Attfield (1) analysirte das Wasser eines *Gesundbrunnens auf Jamaica* und fand in 100 Theilen : CaCl 2,101, NaCl 1,365, NH<sub>4</sub>Cl 0,00338, Wasser 96,53062, bei einem spec. Gew. = 1,0266. 100 Volumina Wasser enthielten gelöst 1,2 Vol. Stickstoff, 0,56 Vol. Sauerstoff und 0,18 Vol. Kohlensäure.

Wasser von Jamaica.

Daubrée (2) hat seine *synthetischen Versuche über die Beziehungen der Meteorite* zu terrestrischen Gesteinen in einer ausführlichen Abhandlung beschrieben. Da das Wichtigste derselben schon im Bericht für 1866, S. 1002 mitgetheilt ist, so verweisen wir nur auf diese neue Publication.

Meteorite. Allgemeines.

Nach Berthelot (3) ist die *kohlenstoffhaltige Substanz einiger Meteoriten* nach der allgemeinen Formel C<sub>2n</sub>H<sub>2n+2</sub> zusammengesetzt.

H. B. Geinitz (4) hat ein Meteoriten untersucht, welches bei Nöbdenitz gefunden wurde; ferner eine bei Weissenborn unweit Zwickau gefundene Eisenmasse. Ersteres enthielt :

Deutsche Meteoriten von Nöbdenitz und Zwickau.

Fe	Cu	Ni	Sn	Co, Cr	Summe
88,125	9,013	1,340	1,321	Spuren	99,799.

Letztere (vielleicht ein Hüttenproduct) :

Fe	Cu	Mo	P	As, S, Ni	SiO <sub>2</sub>	Summe
68,82	20,78	4,88	3,20	Spuren	1,89	99,27.

W. v. Haidinger (5) hat über den Meteorsteinfall am 22. Mai 1866 bei Slavetić in Croatien berichtet.

Croatische Meteorit von Slavetić.

(1) Pharm. J. Trans. [2] IX, 458. — (2) Ann. min. [6] XIII, 1; J. pr. Chem. CV, 6. — (3) Compt. rend. LXVII, 849. — (4) Jahrb. Min. 1868, 459. — (5) Wien. Acad. Ber., zweite Abthl., LXVIII, 162; Lond. R. Soc. Proc. XVII, 155.

Feinsche.  
Meteorit von  
Pultusk.

G. Werther (1) hat drei Stücke des Meteorsteinfallens vom 30. Januar bei Pultusk in Polen untersucht, und deren spec. Gew. = 8,719 gefunden. Der Meteorit ist ein Gemenge von Nickeleisen, Schwefeleisen, Chromeisen und Silicaten zweierlei Art. Die Bauschanalyse ergab folgende Zusammensetzung :

SiO <sub>2</sub>	Fe	Ni	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaO	Chrom- eisen	S
86,25	31,07	1,69	23,47	2,61	1,22	0,60	1,30	1,77,

außerdem Spuren von Mangan, Kupfer, Kobalt und Kali.

Der Meteorit nähert sich in seiner Zusammensetzung denen von Borkut (2), Klein-Wenden und Blansko, denn er enthält :

Nickel- eisen	Schwefel- eisen	Chrom- eisen	Silicate
21,08	4,86	1,30	73,45.

Die procentische Zusammensetzung des Nickeleisens ist :

Fe	Ni	Co, Cu
91,99	8,01	Spuren.

Die in dem Meteorit enthaltenen Silicate sind Olivin, Labrador und Augit. Auch G. v. Rath (3) hat diese Meteoriten untersucht, und theilt Folgendes darüber mit. Die Meteoriten gehören zur Classe der Chondrite, und lassen folgende Bestandtheile erkennen : Nickeleisen in zackigen kleinen Partien oder auch in größeren rundlichen Körnern ausgeschieden, Schwefeleisen und zwar wahrscheinlich Magnetkies, Olivin in lichtgelben Krystallkörnern, Chromeisen in sehr kleinen seltenen Körnern von schwarzer Farbe, endlich kleine, bis 1<sup>mm</sup> große Kugeln von lichter oder dunkler Farbe, die einen charakteristischen Bestandtheil der Chondrite bilden. Anorthit findet sich nicht. Das spec. Gew. kleiner, ganz umrindeter Steine ist = 3,66

(1) J. pr. Chem. CV, 1. — (2) Jahresber. f. 1855, 1024. —  
(3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 124.

bis 3,70, das der Grundmasse, von Rinde befreit = 3,72 Meteorit von Faltusk. (in kleinen Stücken gewogen), 3,78 (als feines Pulver gewogen). Die Nickeleisenkörner haben ein spec. Gew. = 7,04; dieselben waren durch wenig Schwefeleisen und Magnesia-silicat verunreinigt. Das von allen magnetischen Theilen befreite Steinpulver hat das spec. Gew. = 3,36. Das Nickeleisen bildet 10,1 pC. des ganzen Meteoriten und enthält 93 pC. Eisen und 7 pC. Nickel. — Haidinger (1) hat ebenfalls diesen Meteoriteinfall beschrieben, und speciell einen Stein, der bei Sielc-Nowy gefunden worden war.

Nach P. F. Denza (2) enthält der Meteorstein, wel- Italienische. Meteorit von Casale. cher am 29. Februar 1868 bei *Casale in Piemont* fiel, 60,59 pC. durch Salzsäure lösliche Stoffe und 39,41 pC. unlösliche.

In HCl lösliche Theile :		In HCl unlösliche Theile :	
Eisen (metallisch)	20,700		
Schwefel	0,503		
Chlor	0,105		
Kieselsäure	12,150	. . . . .	27,511
Phosphorsäure *)	0,597	Chromoxyd	0,036
Eisenoxydul	7,452	. . . . .	4,782
Nickeloxydul	3,680	. . . . .	1,691
Magnesia	13,230	. . . . .	1,546
Kali und Natron	1,600	Kalk	0,878
Cu und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Spuren	Thonerde	0,415
Verlust	0,537	Kali	0,097
	<hr/> 60,554	Natron	<hr/> 2,454
			<hr/> 39,410.

\*) Als Phosphoreisen.

Nach Daubrée (3) hat der Meteorstein, welcher am Französische. Meteorit von Sauguis-Saint-Etienne. 7. Sept. 1868 in *Sauguis-Saint-Etienne*, *canton de Tardets*, Arrondissement de Mauléon (Basses-Pyrénées) fiel, folgende Zusammensetzung :

(1) Wien. Acad. Ber., zweite Abthl., LVII, 405; siehe außerdem Jahrb. Min. 1868, 498. — (2) Compt. rend. LXVII, 322. — (3) Compt. rend. LXVII, 873.

Meteorit von Sauguis- Saint- Etienne.	Nickel- eisen	Schwefel- eisen	Zersetzbare Silicate	Unzersetzbare Silicate
	8,050	3,044	65,909	23,571.
	Kieselsäure	30,275	. . . . .	14,604
	Magnesia	33,607	. . . . .	5,802
	Eisenoxydul	2,021	. . . . .	2,001
	Kali	0,406	. . . . .	0,048
	Natron	Spuren	Kalk	0,500
		65,909	Thonerde	} 0,604
durch Salzsäure	zersetzbare		Eisenoxyd	
Silicate.			Chromoxyd	0,012
				23,571.

[Unzersetzbare Silicate.]

Das Nickeleisen liefs sich durch den Magneten ausziehen. Schwefel wurde besonders bestimmt.

Meteorit von Juvenas. V. v. Lang (1) hat durch Messungen nachgewiesen, dafs der von G. Rose für *Labrador* gehaltene Bestandtheil des am 15. Juni 1821 zu Juvenas in Frankreich gefallenen Meteorsteins *Anorthit* ist.

Meteorit vom Ornans. F. Pisani (2) theilt die Analyse des Meteorsteins mit, welcher am 11. Juli 1868 in *Ornans* (Doubs) gefallen ist. Sein spec. Gew. ist = 3,599 (in kleinen Stücken).

Kieselsäure	31,23	Nickeloxydul	2,88	
Thonerde	4,32	Nickeleisen	1,85	
Eisenoxydul	24,71	Schwefel	2,69	} 6,81 Fe, S,
Manganoxxydul	Spuren	Eisen	4,12	
Magnesia	24,40	Kupfer	Spuren	
Kalk	2,27	Chrom Eisen	0,40	
Kali und Natron	0,55	Phosphor	Spuren	
	Summe	99,42.		

Der Meteorstein besteht aus 75,10 pC. Peridot, 15,26 unzersetzbarem Silicat, 1,85 Nickeleisen, 6,81 magnetischem Pyrit und 0,40 Chromeisen.

Californische. Th. Werner (3) analysirte Fragmente von, in der Meteorit von Cleveland. Nähe *Cleveland's* in Californien gefallenen Meteorsteinen, und einen Meteoreisenstein, der in der Nähe Hamburgs gefunden worden war.

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 188. — (2) Compt. rend. LXVII, 663; Instit. 1868, 330. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. 1868, 94.

L. Smith (1) hat ein *Meteoreisen von Mexico* unter- Mexicanische.  
sucht, dessen Structur höchst krystallinisch war. Mit Säuren  
entwickelten sich ausgezeichnete Widmannstätten'sche  
Figuren. Das ganze Stück wog 3600 Grains, war 2" lang,  
1 1/2" breit und 1 1/2" hoch. Das spec. Gew. war = 7,72  
und die Zusammensetzung :

Fe	Ni	Co	P	S, Cu
91,103	7,557	0,763	0,020	Spuren.

Daubrée hat folgende *Meteoriten* beschrieben.

1. Von den *Philippinen* (2), gefallen im Jahr 1859.  
Derselbe hat das spec. Gew. = 3,61. Salzsäure löst 28,5 pC.  
Rückstand. Die Lösung enthält Magnesia, Eisenoxydul,  
wenig Nickel und sehr wenig Aluminium.

2. Von *Murcia in Spanien* (3), gefallen am 24. Dec.  
1858, dessen spec. Gew. = 3,546. Die Analyse desselben  
ergab :

Durch Salzsäure zersetzbarer Theil :		Unzersetzbarer Theil :	
Kieselsäure	14,962	. . . . .	14,242
Magnesia	18,263	. . . . .	9,663
Eisenoxydul	5,003	. . . . .	0,225
Natron	0,850	Kali	Spur
Kalk	0,090	Thonerde	0,510
Eisen	13,639	Chrom Eisen	0,920
Nickel	1,860	Phosphor	Spur
Schwefeleisen	20,520		25,560.
	74,298.		

Danach ergibt sich als unmittelbare Zusammensetzung :

Lösliches Silicat dem Peridot verwandt	38,688
Unlösliches Silicat dem Augit verwandt	24,640
Nickeisen	14,990
Chrom Eisen	0,920
Schwefeleisen	20,520
Phosphormetalle	Spuren
	99,768.

3. Ein *Meteoreisen*, gefunden zwischen *Rio Juncal* und *Pedral* (4) in den Cordillern von Atacama, dessen spec. Meteorit von  
Rio Juncal  
und Pedernal.  
Gew. = 7,697 gefunden wurde. Die Analyse durch Da-  
mour ergab :

(1) Sill. Am. J. [2] XLV, 77; J. pr. Chem. CV, 8; Bull. soc. chim.  
[2] X, 393. — (2) Compt. rend. LXVI, 637. — (3) Compt. rend. LXVI,  
639; Pogg. Ann. CXXXIII, 683. — (4) Compt. rend. LXVI, 569.



Eisen            Nickel            Kobalt            Phosphor            Summe  
 92,03            7,00            0,62            0,31            99,96.

Meteorit von Doree. 4. Ein Meteoreisen von den *Cordilleren von Deesa* bei Santiago (1), dessen spec. Gew. = 6,10 bis 6,24 gefunden wurde. Dieser Meteorit enthält neben metallischen Bestandtheilen noch eine kleine Menge eines Silicates. Seine Analyse ergab (durch Domeyko) :

Eisen	Nickel	Unlösliche Kieselsäure	Phosphoreisen und Nickel	Summe
87,17	8,75	2,40	1,42	99,74.

5. Ein Meteoreisen von nicht bezeichnetem Fundort aus Chile (2), dessen spec. Gew. = 7,66 bei 14,1 pC. Nickel gefunden wurde.

Meteorit von San Francisco in Mexico. 6. Ein Meteoreisen von *San Francisco del Mesquital, Durango in Mexico* (3). Sein spec. Gew. ist = 7,835 und die Zusammensetzung nach Damour :

Eisen	Nickel	Kobalt	Phosphor	Summe
93,88	5,89	0,39	0,23	99,89.

Meteorit von Tadjara. 7. Ein Meteorstein, gefallen am 9. Juni 1867 bei *Tadjara* (4), in der Nähe von Sétif. Das spec. Gew. desselben ist = 3,54. Die Analyse durch St. Meunier ergab :

Durch Salzsäure zersetzbarer Theil :		Durch Salzsäure unzersetzbarer Theil :	
Kieselsäure	24,70	.....	14,50
Magnesia	23,36	.....	2,32
Eisenoxydul	6,10	.....	8,08
Natron	Spur	Kalk	2,66
Thonerde	0,44	Natron	} Spuren
Schwefeleisen	8,04	Kali	
Nickeleisen	8,32	Thonerde	1,20
	70,96	Chromoxyd	0,12
			28,88.

Daraus soll sich als unmittelbare Zusammensetzung ergeben (womit jedoch obige Angaben nicht übereinstimmen) :

Zersetzbares Silicat	50,46
Unzersetzbares Silicat	33,08
Chrom Eisen	0,20
Schwefeleisen (Troilit)	8,04
Nickeleisen	8,32
	100,00.

(1) Compt. rend. LXVI, 571. — (2) Compt. rend. LXVI, 572. —  
 (3) Compt. rend. LXVI, 573. — (4) Compt. rend. LXVI, 513; *Instit.*  
 1868, 99.

## Autorenregister.

---

- Abel (F. A.), Zus. einer alten türkischen Kanone 917.  
Adhémar (D'), Phosphorit 1014.  
Ador (E.) und Baeyer (A.), Aldehydin 728.  
Adriaansz (M. A.), Darst. des basisch-salpeters. Wismuthoxyds 288; Phosphorsäurebestimmung 856.  
Adrian vgl. Regnauld (J.).  
Adriani, Rosolsäurelacke 992.  
Alexeyeff (P.), Reduction von Nitro- und Azoverbindungen 740.  
Alfraise, Coupiersches Toluidin 746.  
Almén, Nachweis von Morphin 891.  
Amoury vgl. Jamin.  
Anderson (G.), Waschapparat für Leuchtgas 978.  
Andrae, Ozokerit 1020.  
Ankum (A. H. van), Bestandth. der Wurzel von *Cicuta virosa* 794.  
Anthon (E. F.), Zuckerfabrikation 957; Verh. der Knochenkohle zu Zuckerlösungen 958.  
Armstrong (H. E.) vgl. Frankland (E.).  
Arndt (S.), Carvol 794.  
Attfeld, Eisenoxyhydrate 258.  
Attfeld (J.), Wasser von Jamaica 1041.  
Aubertin und Osbligue, Phosphorfabrikation 923.  
Audouin (P.), Gew. des Ammoniaks bei Leuchtgasfabrikation 929.  
Baeyer (A.), Umlagerung der Atome im Molecul 289; Reduction durch Jodwasserstoff 290; Uvitinsäure 873; Indigblau und Indol 788; vgl. auch Ador (E).  
Bähr (R.) vgl. Bolley (P.).  
Baltzer (A.), Verh. des Zuckersäureäthers zu Acetylchlorid 544.  
Bance (A.), Verbesserungen in der Türkischrothfärberei 986.  
Barff (F. S.), Erk. von Cyan neben Chlor 864.  
Barfoed (C. T.), Nachweis der Aepfelsäure 886.  
Barth (L.), Verb. von Phenol und Kohlensäure 455; Oxybenzoesäure und oxybenzoes. Salze 551.  
Barthélemy (A.), Gefrieren des Wassers 145; Best. von Bicarbonaten 847.  
Bassarow (A.), Darstellung von Harnstoff aus kohlen. Ammoniak 687.  
Basset, Apparat zum Verdampfen bei niederer Temperatur 904.  
Baubigny (H.), Einwirkung von Natrium auf Campher 497.  
Baudrimont, Best. des Chlors im Bromkalium 860.  
Baudrimont (E.), Sand von Forges-les-Bains 1029.  
Bauer (A.) und Klein (E.), Verh. von Zinnchlorid zu Amylalkohol und Amylen 445.  
Bauer (A.) und Verson (E.), Benylen 336; Tereben aus Diamylen 379.  
Baumhauer (Heinrich), übersättigte Lösungen 41.  
Bayer (A. G.), über eine dem Kyanäthin homologe Base 633.

- Béchamp (A.), Schwefelmetalle, Verh. zu Nitroprussidnatrium 158; Verhalten von Schwefelwasserstoff zu Salzen 160; Gährung durch Kreide 429; salpetrige Gährung 963.
- Bechi, Blätter des Maulbeerbaums 812.
- Becquerel, Electrocapillarwirkungen 82; Bildung von Oxyden, Oxyhydraten, Silicaten, Aluminaten durch electrocapillare Diffusionserscheinungen 87.
- Beer (W.), Conservirung des Holzes 983.
- Beilstein (F.) und Kuhlberg (A.), gechlorte Toluole 360.
- Begemann, Milchprüfung mittelst der Dörfel'schen Milchwaage 901.
- Bender (C.), Verh. des Kohlenoxysulfids zu alkoholischer Kalilauge 573; Aethylsulfosäure und Aethylendisulfosäure 587.
- Bender (R.), Thermen von Neuenahr 1035.
- Benett (J. F.), Befreiung des raffinirten Eisens von Phosphor und Schwefel 914.
- Berard (P.), Carnahubawachs 793.
- Bergsträsser (A.), Darst. von Mais-spiritus 962.
- Berquier und Limousin, Apparat zur Alkoholbestimmung 908.
- Berthelot (M.), Bestimmung hoher Temperaturen 77; Kohlenoxysulfid 160; Verhalten des Schwefelkohlenstoffs in der Hitze 161; Reduction durch Jodwasserstoff 291; Oxydation organischer Verbindungen durch übermangans. Kali 294; Bildung von Blausäure aus Acetylen und Stickstoff 300; Umwandlung des Sumpfgases in condensirte Kohlenwasserstoffe 325; Apparat zum Nachweis der Vereinigung von Wasserstoff und Kohlenstoff zu Acetylen 327; Verhalten des Aethylens in der Hitze 382; Homologe des Benzols 359; Styrol 376; Terpentinöl 378; Acetylen bei der Electrolyse 409; Phenylacetylen 410; Ueberführung zweibasischer Säuren in einbasische durch Jodwasserstoff 532; Anwendung geschlossener Gefäße 901; charbon à gaz; pipette à gaz mobile; Apparat zur Zersetzung der Ameisensäure; zur Synthese des Acetylens 902; kohlenstoffh. Substanz der Meteoriten 1041.
- Berthelot (M.) und Jungfleisch (E.), Perchlornaphtalin 381.
- Bessemer (H.), Stahlbereitung 914.
- Bettendorf (A.) und Wüllner (A.), spec. Wärme allotroper Modificationen 66.
- Bettinck (H. Wefers) vgl. Mulder (E.).
- Beyer (A.), Saftsteigen in den Bäumen 813.
- Biechels, Buchenholztheerkresot 467.
- Bill (J. H.), Nachweis von Brom neben Chlor 862.
- Billy (E. de), Bessemer'sches Raffinirverfahren 914.
- Bilts, freiwillige Zersetzung des Chloroforms 327.
- Bistrow (A.) und Liebreich (O.), Verhalten des Acetylens zum Blatfarbstoff 822.
- Blas (Ch.), Thetevin 768; Murrayia 770.
- Blomstrand (C. W.), schwedische Mineralien 1015.
- Blondlos, Nachweisung von Blutflecken 900.
- Blondlot, langsame Verbrennung des Phosphors 149; Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphor 186.
- Blum (R.), Krystallisation des Angits 1008; Pseudomorphosen 1020.
- Blunt (Th. P.), Nachweis von Salpetersäure im Trinkwasser 845.
- Bobierre (A.), Jodtitrirung 862; Verhalten der Metallbeschläge von Schiffen 918; Bolivianischer Guano 948.
- Boblique vgl. Aubertin.
- Bodenbender (H.), Säure aus Mannit 764.
- Böhler (O.), Benzylsulfosäure 609.
- Böhne-Reich (H.), Acetylen aus Chloroform durch Natrium 409.
- Böttger (R.), Darstellung von reinem Sauerstoff 134; Darstellung des Indiums 240; Verkupferung von Zink 920; Broncirung 920; Kitt 940; Vergolden des Glases 944; Verplatiniren 945.
- Bogomoloff (J.) vgl. Koschialoff (D.).
- Boivin (E.) und Loiseau (D.), Aschenbestimmung des Rohsuckers 895; Abscheidung des Zuckers aus Syrupen 956.
- Bolley (P.), Verhalten des Paraffins beim Erhitzen 824; Kalibestimmung

- 870; Feuchtigkeitsgehalt der Luft in Zimmern bei Luftheizung 974; Nachweis von Fett in Seifen 980; Verhalten entschälter Seide 983; barythaltiger Braunstein von Romanèche 1003.
- Bolley (P.) und Bähr (R.), Sumachgerbsäure 785.
- Bolley (P.), Suida und Lange, Curcuma 808.
- Borgmann (E.) vgl. Graebe (C.).
- Boucherie, Verwerthung der thierischen Abfälle als Dünger 948.
- Boucherie (d. J.), Conservirung des Holzes 983.
- Boulay, abgeänderte Daniell'sche Säule 98.
- Bourgoin (E. A.), Rolle des Wassers bei der Electrolyse 145; Electrolyse der Camphersäure 570.
- Boussingault, Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen 852.
- Brady, Filtrirapparat 904.
- Braun (C. D.), Verhalten der Manganoxysalze zu phosphors. Salzen 227; Verhalten der Manganverbindungen beim Erhitzen mit Bleihyperoxyd 228; salpetrigs. Kobaltoxyd-Kali 263; Erkennung von Kobalt 874; von Nickel 876, von Gold 881, von Weinsäure 887.
- Brodie (B. C.), neue chemische Theorie 6.
- Brown A. Crum und Fraser (Th. R.), physiologische Wirkung der Ammoniumbasen der Alkaloide 756.
- Browy vgl. Dent.
- Brücke (E.), Verhalten der Ammoniaksalze an der Luft 185; Ammoniakabgabe bei stickstoffhaltigen Substanzen 869.
- Brüggen (N. v. der), Dimilchsäurediäthyläther 528.
- Brush (G. J.), Sussexit 1017.
- Buchanan (J. A.), Darstellung von Chlorpropionsäure 517.
- Buchner (L. A.), Schwefelarsen in Leichen Vergifteter 834; Verhalten des Bluts bei Blausäurevergiftung und Nachweisung derselben 834; Schwefelquelle zu Oberdorf 1037.
- Buff (H. L.), Alphaamylen 333; Hexylacetat 336; Siedepunkt und spec. Gewicht des Schwefelcyanäthyls 651; vgl. Geibel (A.).
- Buignet (H.), Zusammensetzung der Manna (en larmes) 763.
- Buliginsky, Capillarität von Salzlösungen bei verschiedener Concentration 22.
- Bunge (N.), Einwirkung der Salpetersäure auf arsenige Säure 177.
- Bunsen (R.), Verarbeitung der Platinrückstände 280; über Filtration 835; Berechnung gemischter Feldspathe 1005.
- Burnard (C. F.), Phosphorsäurebestimmung 858.
- Burton (B.), Enargit, silberhaltiger Jamesonit und silberhaltiger Tetrahedrit 998.
- Byasson, Liebig'sche Harnstofftitrirung 899.
- Byk (H.), Verhalten der Isobernsteinsäure 584.
- Cahours (Andral) vgl. Jolyet (F.).
- Cailletet (L.), Durchgehen des Wasserstoffs durch Eisen 187.
- Calberla, Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper 883.
- Carius (L.), Propylphycit 454; Oxydation des Benzols 546.
- Caron (H.), Verhalten phosphorhaltiger Eisenerze zu Fluorcalcium 912; feuerfeste Masse aus Magnesia 941; Anwendung von Magnesia- und Zirkonerdestiften bei Knallgasbeleuchtung 978.
- Carré (F.), abgeänderte Daniell'sche Kette 97.
- Casselmann (A.), Verwendbarkeit von Cannelkohle und Naphta zur Leuchtgasbereitung 977; Schwefelwasser von Chilowo 1088.
- Castelhaux und Leune, Chromgrün (vert impérial) 993.
- Cazin (A.), innere Arbeit bei Ausdehnung von Gasen 14.
- Cazin (F.), Ausdehnung und Zusammenziehung gesättigter Dämpfe 12.
- Chalmers (J.) und Tatlock (R. R.), Kalibestimmung 871.
- Chance (H.), Stand der Glasfabrikation 943.
- Chapman (E. T.), Salpetersäurebestimmung 867; vgl. bei Wanklyn (J. A.).
- Chapman (E. T.) und Smith (M. H.), Verhalten des Zinkäthyls zu salpetrigs. und salpeters. Amyläther 426; beschränkte Oxydation der Aethylcrotonsäure 529; künstliche Bildung von Pyridin 682.

- Charbonnier, Vorkommen von Morphin in Argemone mexicana 813.
- Chevalet, Bestimmung der kohlen. Salze in Wassern 846.
- Chevroul, Affinität 5.
- Chevrier, Sulfotriphosphamid 191; Triphenylsulfotriphosphamid 734.
- Christomanos (A.), Destillation von Silber 271; Bestimmung des Silbers im Blei 880.
- Church (A. H.), Cornwallit 1016.
- Cillis (P.), Verhalten einer Mischung von chlora. Kali und Fluorcalcium 176.
- Clarke (F. W.), Aufschließung von Mineralien 837.
- Clasen (W. L.), Einwirkung von Wasser und Salslösungen auf Rohrzucker 758; Düngung der Zuckerrüben 949.
- Claudet, dimorphe Modification der arsenigen Säure 230.
- Claus (A.), Propylphosphit 452; Oxybenzyläther 482; Reduction der Oxalsäure 533; Säure aus Traubenzucker bei Zersetzung mit Kupferlösung 759; zur Zuckerbestimmung 894.
- Clavel, Naphthalinfarbstoff 991.
- Clermont (P. de), Caprylenhydrat 448; Verhalten des Äthersulfokohlens. Natrons beim Erhitzen 573.
- Clouet (J.), Chromeisenstein 1008.
- Collmann (A.), Methylsulfosäure 587; Isäthionsäure und Sulfoessigsäure 588.
- Commaille (A.), Bildung von Phosphorwasserstoff bei Berührung von Phosphor und Kalilauge 150; Reduction von Kupferoxyd durch Glucose 269; Vorkommen von Kreatinin in Molken 828; Mineralwasseranalyse 844; Reinigung des Schwefelkohlenstoffs 928.
- Cook (A.) vgl. Schmitt (R.)
- Cossa, Löslichkeit des Schwefels in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Aether u. s. w. 151; directe Bildung von Schwefelwasserstoff 157; Bildung von Kohlenoxydsulfid 161.
- Coulier, Einfluß der Heizung auf die Zimmerluft 974.
- Coupiet, lösliches Anilinschwarz 990.
- Croullebois, Dispersion von Gasen 122.
- Czyrniński (E.), auf Rotation der Uratome basirte chemische Theorie 6.
- Damour (A.), Adamin 1016.
- Daresté (C.), Stärkemehlkörner aus Eidotter 829.
- Darling (W. H.), Verwandlung von Dimethyl in Aethylchlorid 328.
- Darmstädter (L.), Epichlorhydrin: Verhalten zu Salzsäure und Ammoniak 454; Chlormethylisäthionsäure 595; vgl. Erlenmeyer (E.)
- Daubrée, neue Lager von Kalkphosphat 1025; Synthese von Meteoriten 1041; Meteorit von Sauguis-Saint-Etienne 1043; von den Philippinen, von Murcia, von Rio Juncal und Pedernal 1045, von Deesa, von San Francisco in Mexico, von Tadjéra 1046.
- Day (V.), Puddelung des Roheisens 912; Martin's Gufstahlbereitung 915.
- Debray (H.), Dimociation wasserhaltiger Salze 75; Atomgewicht des Molybdäns 21; Phosphormolybdänsäuren 228; Molybdänchlorid 225; Quecksilberchlorid 270.
- Déhérain (P. P.), Düngungsversuche 949.
- Delafontaine (M.), Bestandtheile des Perubalsams 567.
- Delaunier, neue Erregungsfähigkeit 100.
- Dembey (J.), Darstellung der Oxybenzoesäure aus Chlorbenzoesäure 550.
- Denoyel vgl. Léauté.
- Dent und Browy, Conservirung von Steinen 942.
- Denzinger (P. F.), Meteorit von Casale 1043.
- Desains (P.), Wärmespectren 80.
- Descamps (A.), Mangan- und Manganidcyanmetalle 306; Kobaltocyanmetalle 306; Chromocyanmetalle 308.
- Descamps vgl. Jamin.
- Des Cloiseaux, Krystalle des Harmons und Wöhlerits 1006; vgl. auch Lamy.
- Dexter, Lampenvorrichtung zum Erhitzen der Tiegel 905.
- Dexter (W. P.), schwefels. Salze des Antimonoxyds 236.
- Diakonow (C.), Lecithin 730.
- Dietrich (E.), Bleichen fetter Oele 979.
- Dietzell (B.), Erkennung von Chlor neben Jod 859.

- Ditscheiner, Anwendung des Spectralapparates sur optischen Krystalluntersuchung 130.
- Dittmar (C. W.), Dampfspannung des Ameisensäureäthyl- und des Essigsäuremethylethers 500.
- Divers (E.), neutrales kohlen. Ammoniak 186; neue Verbindungen von Chlorzink mit Ammoniak 239.
- Dobell (H.), Pankreas und Pankreassaft 830.
- Döbrich (G.), Absorption der Gase durch den Boden 946.
- Dragendorff, Nachweis von Morphin 890; Nachweisung der Gallensäuren 898.
- Drechsel, directe Verwandlung der Kohlensäure in Oxalsäure 582.
- Dubosc (J.) und Mène (Ch.), Colorimeter 903.
- Dubrunfaut, Diffusion und Endosmose 41; Maltin 799; salpetrige Gährung 963.
- Dumas, Affinität 5.
- Dupré (A. und P.), Molecularanziehung und chemische Arbeit 7.
- Dupré (A.) und Page (F. J. M.), spec. Wärme der Mischungen von Alkohol und Wasser 70.
- Dusart (L.) und Pelouze (E.), Dicalciumphosphat 197.
- Duvernoy (J.), Pimarsäure 571.
- Ebert (A. E.), Asche der Samen von *Bixa orellana* 815.
- Eggertz, Bestimmung von Graphit und Silicium im Eisen und Stahl 853, des Mangans in Eisen und Eisenerzen 872.
- Eller (A.), Carbonaphtolsäure 572; vgl. Wichelhaus (H.) und Eller.
- Ellershausen (F.), Ofen zum Schmelzen von Gußstahl 915.
- Elsner (L.), Darstellung künstlicher Edelsteine 943.
- Engelhardt (A.) und Latschinoff (P.), Dithiobenzoësäure 582; Benzoylparaphenolsulfosäure 603; Verhalten des Benzoylchlorids zu Phenoldisulfosäure und Isäthionsulfosäure 607; Benzoylsulfanilsäure 737.
- Engelhardt (A.), Latschinoff (P.) und Malyschew (S.), Thiobenzoësäure 575.
- Erlenmeyer (E.), Verhalten der Gährungsmilchsäure beim Erhitzen 528; Bildung von Guanidin aus Chlorcyan 683; Constitutionsformeln von Kreatin und Kreatinin 683.
- Erlenmeyer (E.) und Darmstädter (L.), Isäthionsäure 593.
- Erlenmeyer (E.) und Tscheppe, Ueberführung des Aethers in Alkohol 417.
- Esperandieu (G.) vgl. de Luy-nes (V.).
- Eulenburg (A.), Zuckergehalt der Leber 830.
- Favre (P. A.), neues Calorimeter 63; Wärmevergänge bei der Electrolyse 91.
- Felletár (E.), Caprylamid 624; Caprylonitril und Caprilcyanid 634; Vorkommen eines Alkaloids im spanischen Pfeffer 804.
- Filshne (W.) vgl. Schultzen (O.)
- Filhol (E.), Chlorophyll 789.
- Filhol (L.), Reagens auf Alkalinität 870.
- Fischer (F.), Dichlorphenol, Nitro- und Amidodichlorphenol 456.
- Fittig (R.), Trimethylbenzole 365; Cumarin 489.
- Fittig (R.) und Furtenbach (E. v.), Oxydationsproducte des Mesitylens 374.
- Fittig (R.) und Jannasch (P.), Dimethyltoluol 371.
- Fittig (R.), König (J.) und Schöffner (H.), Existenz des normalen Propylalkohols in den Gährungsalkoholen 485.
- Fittig (R.) und Laubinger (C.), Pseudocumol 366.
- Fittig (R.) und Wackenroder (B.), Cumol aus Steinkohlentheer 373.
- Fizeau (H.), Wärmeausdehnung fester Körper 48.
- Fleck (H.), Verwendung des Natriums zu Zündrequisiten 937.
- Fleischmann (W.) vgl. Gise (v.).
- Flemming (A. v.), Phosphorsulfchlorid 175.
- Flemming (H.), Thalliumverbindungen 250.
- Fleury (G.), Wein-, Aepfel- und Citronensäuredoppelsalze 536.
- Flückiger (F. A.), Euphorbium 809.

- Flückiger (F. A.) und Obermaier (L.), Carageenschleim 805.
- Forbes (D.), Glaspincette 905; Analysen und Verhalten titanhaltiger Eisenerze 911; Gersdorffit 997; Polytellit 997; Eisennickelsulfuret 999; Anwendung des Mikroskops bei geologischen Untersuchungen 1021.
- Forster (A.), künstliche Leuchtsteine 107.
- Forster (R.), Analyse verschiedener Dextrinsorten 986.
- Fouqué (F.), Gase der Petroleumquellen 1026.
- Fouqué, Eruptionsgase von den Azoren 1034.
- Franco (Diego), Laven und Gase der Vesuvs 1032. 1033.
- Frank (A.), Sylvit; Kainit 1019.
- Frankland (E.), Theorie der leuchtenden Flammen 135; Apparate zur Analyse von Gasen 901.
- Frankland (E.) und Armstrong (H. E.), Wasseranalyse 839.
- Fraser (Th. R.) vgl. Brown A. Crum.
- Freemann (J. H.), Spectrum von Kalium und Baryum 129.
- Fremy, Cemente 939.
- Fremy (E.) und Terreil, Bestandtheile des Holzgewebes 762.
- Fresenius, Phosphorsäurebestimmung in Superphosphaten 858; Trennung von Kalk und Magnesia 872; Verwitterbarkeit der Dachschiefer 942; Rothholz (aus Buchenholz) 967.
- Freycinet (Ch. de), Einfluss der chemischen Gewerbe auf die Gesundheit 906.
- Friedel (C.), Siliciumjodid und Siliciumjodoform 210; Phenylacetylen 411.
- Friedel (C.) und Ladenburg (A.), Siliciumoxychlorid 209; Silicopropionsäureäther 427.
- Frischmann, Zwillingakristalle des Chrysoberylls 1002.
- Fritzsche (J.), Verhalten von Zinn in der Kälte 246; Kohlenwasserstoffe 395; Photen und Phosen 403.
- Froehde (A.), Eiweißreaction 897.
- Fuchs (C. W. C.), Laven des Vesuvs 1030.
- Fugger (E.), neue Säure aus Benzoharz 550.
- Gaiffe (A.), Anwendung zerkleinerter Coaks bei electrischen Ketten 100.
- Gal (H.), Einwirkung von Chlorcyan auf Zinkäthyl 426.
- Galetti (M.), volumetrische Bestimmung von Kupfer und Zink 874.
- Galy-Gazalat (A.), Verdichtung von Gufsstahl durch Druck 915.
- Gamgee (A.), Verhalten arteriellen Blutes zu salpetrige. Salzen 823.
- Gaudip, Bildung der Krystalle beim Orthoklas 8; vgl. Wanklyn (J. A.).
- Gauhe (F.), Diamidobenzol 743; vgl. Kolbe (H.).
- Gautier (A.), Nitrile 630; Einwirkung organischer Säuren auf Nitrile 631; Carbylamine 643; Oxydation der Carbylamine 644; Isopropylcarbylamin 647.
- Geibel (A.) und Buff (H. L.), Hexylen 335.
- Geinitz (H. B.), Meteorit von Nöbdenitz und Zwickau 1041.
- Genth (F. A.), Whitneyit von Lagoona 996; Bernhardtit 999; Cosalit 999; Amerikanische Tellurminerale 1000; Bronchantit 1017.
- Gernes (D.), Krystallisation hemiedrischer Substanzen 1.
- Geuther (A.), Constitution der Siliciumverbindungen 206; Aethernatron und Aetherarten 511; Aethyldiacetäther, Essigäther und Aethernatron 514.
- Geuther (A.) und Riemann (H.), Darstellung der Pyroweinsäure 537.
- Geuther (A.) und Scheitz (E.), Aethernatron 414.
- Geuther (A.), Scheitz und Marsh (J. E.), Verhalten von Oxamid und Harnstoff gegen Reagentien 687.
- Gill (C. H.) und Meusel (E.), Paraffin 822.
- Gillot, Verwerthung der Gichtgase 911; Verkohlung des Holzes 967.
- Gintl (W. F.), ammoniakalische Kobalt- und Nickelferrocyanverbindungen 303; Bestandtheile von Fraxinus excelsior 800; Bestandtheile des Schwefels im Roheisen 851, des Kohlenstoffs im Graphit 855; Elementaranalyse schwerverbrennlicher Körper 884.
- Gintl (W.), Gerbsäurebestimmung 888.
- Girard (A.), Dambonit 771.

- v. Gise und Fleischmann (W.), Düngungsversuche 949.
- Gjers (J.), Fabrikation von Gußstahl und Stabeisen 915.
- Gladstone (J. H.), Refraktionsäquivalente der Metalle und des Wasserstoffs 118; Pyrophosphaminsäuren 187; Tetraphosphamide 189.
- Glaser (C.), Phenylacetylen 409; Umwandlung der Mandelsäure in Bromalphatolylsäure 560; Phenylpropionalsäure 569.
- Glutz (L.) vgl. Schmitt (R.).
- Goppelsröder (F.), Fluoreszenz der Cubaholzauzüge 797; Färbung der Oblaten 954; gepreßter Schweizertorf 968; beschwerte Seide 984; Melopeit 1010; Quelle zu Dürenberg bei Langenbruck 1035.
- Gore (G.), Herstellung von Tiegeln u. s. w. aus Holzkohle 904.
- v. Gorup-Besanez (E.), Synthese des Guajacols 466.
- v. Gorup-Besanez (E.) und v. Rad Phloron 470.
- Gräbe (C.), Additionsproducte der aromatischen Verbindungen 290; Naphtochinone 471.
- Gräbe (C.) und Borgmann (E.), gechlorte Toluchinone 466.
- Gräbe (C.) und Liebermann (C.), Abhängigkeit der Färbung von der Constitution 105; Anthracen 393; Alizarin 479; Purpurin; Chrysophansäure 480.
- Gräger, Darstellung von kohlen. Kalk 197; Darstellung von reinem Silber 271; Wirksamkeit von Weinsäure auf Rohrzucker 759; Bestimmung der Alkalien im Wasser 846; Zuckertitrierung 894; Analyse eines feuerfesten Thons 940.
- Graham, Occlusion des Wasserstoffs durch Metalle; Wasserstoffpalladium 137; metallischer Wasserstoff 141.
- Graul, Grünfärben von Baumwollengarn 987.
- Grieffs (P.), Oxyhippursäure und Jodhippursäure 699; Oxybenzuraminsäure 708; Producte aus  $C_6H_5(NH_2)O_2 \cdot 2CN$  710.
- Grimaux (E.), Zimmtsäurebenzyläther 568.
- Groth (P.), überchlors. und übermangans. Salze 172; basisch-überchlors. Salze 174; überchlors. Baryt 196.
- Grothe (H.), über Vorschläge zur Leuchtgasfabrikation 977.
- Grüne (W.), Uebertragung von Silberbildern 919.
- Grüneberg, Darstellung des schwefels. Magnesia 934.
- Grüneberg (H.), Bildung der Phosphorite 1013.
- Gruner (L.), Scheidung des Silbers aus Werkblei 908.
- Gschwaendl (J.), Biergährung 960.
- Guérard-Deslauriers, Analyse der Brennstoffe aus Theer und Kohlenklein 978.
- Gümbel, Pyrophyllit 1008.
- Günther (F. A.), Verhalten des Leders zu Lösungen organischer Säuren 984.
- Gunning (J. W.), Reinigung von arsenhaltigem Zink 238; Darstellung von Thallium 247; Zusammensetzung des Buchweizenmehls 953; Ammoniakgehalt des Leuchtgases 978.
- Guthrie (Fr.), Wärmeleitung von Flüssigkeiten 55; neuer Thermostat 78; neues Voltameter und Voltastat 101.
- Haarstich (F. A.), Bildung der salpetrigen Säure 176.
- Haebler, Albuminbestimmung 898.
- Hager, Nachweis von Chloroform 884, von Zucker in Glycerin u. s. w. 896.
- Halm, neues Schießpulver 934.
- Haidinger (W. v.), Meteorsteinfall von Slavetić 1041.
- Hallwachs (Fl.), Amidodicyansäure 815.
- Hampe (W.), Vegetation in Lösungen 952.
- Hargreaves (J.), Ueberführung des Roheisens in Stabeisen oder Stahl 913; Reinigung der Kohle zur Sodafabrikation 931.
- Harz (C. O.), Harzbildung beim Lärchenschwamme 818.
- Hatscheck (M.), Apparat zur Darstellung der wässerigen schwefeligen Säure 927.
- Hauer (C. v.), Löslichkeit isomorpher Salze 86; schwefels. Doppelsalze des Cadmiumoxyds mit Kali und Ammoniak 246.
- Haushofer (K.), Thomsonit 1010; Einwirkung des Wassers auf Granit 1021.



- Hautefeuille (P.) vgl. Troost (L.).
- Hebberling (M.), Zusammensetzung der bayrischen Felddienstzeichen 918.
- Heintz (W.), Diglycolsäure 528; Einwirkung von Jodäthyl auf Glycocol- und Diglycolamidsäureverbindungen 693; Darstellung der Glycolamidsäuren 694; Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Monochloressigäther 696.
- Heintzel (C.), Reduction der Pikrinsäure 744.
- Henderson, Extraction des Kupfers aus Eisenkiesen 910.
- Henneberg (W.), Darstellung von Cellulose 761.
- Henry (L.), Verbindung der Schwefelcyanäther mit Brom- und Jodwasserstoff 652.
- Herapath (W. B.), Nachweisung von Menschenblut 901.
- Herb (W. A.), Apparat zur Essiggehaltsprüfung 885.
- Hermann (C.), Ferrocycanadmiumkalium 801.
- Hermann (L.), intramoleculare Verbrennungswärme 62.
- Hermann (R.), Kaliumtantalfuorid 212; Säuren des Niobiums und Ilmeniums 216; metallische Säuren des Columbiums und Aeschynits 218; Gewinnung des Nickels aus Redwanskite 910; Achtaragdit 1011; Tschewkinit 1013; Granatin 1027.
- Hermann (Th.), Einwirkung der chlorigen Säure auf Naphtalin 882; Glucosid aus Calycanthus floridus 806.
- Herschel (J.), Blitzspectren 127.
- Hesse (O.), Chinidin (Conchinin) 749, 869; Cinchonidin (Chinidin) 752.
- Hessenberg (Fr.), Krystalle des Eisenglanzes 1001, von Hauyn 1008, des Sphens 1012, des Greenovits 1012.
- Hilger, serüses Transudat von Hydrocephalus chronicus 832.
- Hiller, Verzinneung 920.
- Himmelmann (C.), Unterscheidung des Arsens von Antimon 881.
- Hinrichs (G.), Constitution der Typen 6; Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt 10; Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht bei Flüssigkeiten 26; Brennmaterialien, Gesteine und Wasser von Jowa 1030.
- Hiortdahl, natürliche Legirungen von Gold und Silber 994.
- Hirschberg (E.), Darstellung von Cyanquecksilber 313.
- Hofmann (A. W.), Dampfdichtbestimmung 30; Wasserstoffschwefel 157; Derivate der Cyannaphtyls 634; Senföle 652; Guanidin aus Chlorpikrin 683; Amidobenzonitril 712; Verhalten des Strychnins zu Schwefelammonium 755.
- Hofmann (K.), Wechselsersetzung beim Mischen von Flüssigkeiten, sowie Dichtigkeits- und Brechungsverhältnisse 37.
- Hofmann (P. W.), Darstellung reiner concentrirter Salzsäure 928.
- Hofmeister (V.), Fütterungsversuche mit Schafen 952.
- Holland (Ph.), Bestimmung der salpetrigen Säure 865, der Salpetersäure 866; Dumas'sche Stickstoffbestimmung 884; Ammoniakbestimmung 868; Träger für Eudiometer 904.
- Hollmann (P. J.), calorisches Aequivalent des Ozons 136.
- Hoppe-Seyler (F.), Blutfarbstoff 821.
- Hornemann (H.) vgl. Köhler (H.).
- Horsley, Nachweis von Morphin 891.
- Horstmann (A.), Dampfdichten 30; Dissociationscurve 73; Dampfdichte des Schwefelammoniums 184.
- Hosaeus (A.), Ammoniakentwicklung beim Keimen des Getreides 818.
- Houzeau (A.), Nachweis und Bestimmung von Wasserstoffhyperoxyd 147; Gehalt der atmosphärischen Luft an Ozon und Wasserstoffhyperoxyd 180; Prüfung der Farbhölzextracte 992.
- How (H.), Verhalten des Strychnins zu Schwefelammonium 756.
- How, Silicoborocalcit 1017.
- Hübner (B.), Darstellung von Paraffin aus Braunkohlentheer 977.
- Hübner (H.) und Petermann (A.), Umwandlung der Benzoesäure in Anthranilsäure und Salicylsäure 552.
- Hübschmann (W.), Aconitin 748.
- Hüfner (G.), Leucin und Tyrosin 706.
- Huggins (W.), Spectrum-Telescop 183.
- Hunter (J.), Absorption von Dämpfen durch Kohle 47.

- Huschke (O.), Bitterstoff der Pomeranzen 811; Asche der Apfelsinenschalen 814; Bestimmung von Chlor, Brom und Jod 863.
- Husemann (A.), Nachweis von Cantharidin 893.
- Husson (C.), Verhalten des Arsen- und Antimonwasserstoffs zu Jod 235; Unterscheidung des Chroms vom Nickel 877.
- Huyssen, Sylvin 1019.
- Igelström, Mineralanalysen 1009.
- Ilse (F.), Amylendisulfinsäure 593.
- Irelan, Verhalten des Schwefelcyanäthyls 652.
- Isambert (F.), Dissociation der Verbindungen von Ammoniak mit Chlormetallen 182.
- Jacobi (H.), Erzeugung galvanischer Eisenniederschläge 921.
- Jacobsen (O.), Cumolsulfosäuren 612.
- Jacobsthal (M.), Löslichkeit von Salzen in Zuckerlösungen 958.
- Jamin (J.), Thermorheometer 101.
- Jamin, Amoury und Descamps, Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten 9.
- Jannasch (P.) vgl. Fittig (R.).
- Jazukowitsch (N.), Chloracetylchlorid 503; Acetursäure 700.
- Jean (F.), Darstellung des Borax 932, des phosphors. Natrons 932, des Fluornatriums 933; Umsetzung des Chlornatriums im Boden 949.
- Jeannel (J.), Eisenoxydhydrat 258; basisches Eisenchlorid 261.
- Jenzsch (C.), Verwachsungen am Quarze 1001.
- Jessen (C.), Bestandtheile und Zerlegung der Stärkemehlkörner 763.
- Jefslar (A.), Scammonium 807.
- Jobst (Fr.), Salpetersäurebestimmung 866.
- Jobst (J.), citrons. Chinoidin 753.
- Joffre (J.), schottische bituminöse Kohle 968.
- Jolyet (F.) und Cahours, Andral, Wirkung von Strychnin-Methyl- und Aethyljodid 757.
- Jones (H. Bence), Verhalten des Xanthins zu Salzsäure 705.
- Jüdel (G.), Bestimmung des Hämoglobingehaltes 822.
- Juette, Bestimmung von Weinsäure, Äpfelsäure und Eisenoxyd u. a. w. 885.
- Jungfleisch (E.), Chlorsubstitutionsproducte des Benzols 342; Chloradditionsproducte des Benzols 855; vgl. auch Berthelot (M.).
- Junemann, Kitt 940.
- Kämmerer (H.), Chlorjodplatin 272; citracons. Kalk 534; Zersetzung des äpfels. Silberoxyds beim Kochen mit Wasser 535; Zersetzung des weins. Silberoxyds beim Kochen mit Wasser 536; citrons. Salze 539.
- Karmrodt (C.), Milcheextract 965.
- Kauzmann (Th.), Nachweis von Morphin 890.
- Kempf (Th.), Einrichtung zum Waschen der Gase 902.
- Kenngott (A.), alkalische Reaction einiger Mineralien 994; Krystalle des Pleonastes 1002; Vorkommen von Gyps und Anhydrit 1018; Krystalle von Susannit und Leadhillit 1019.
- Klatzo (G.), Beryllerde und deren Salze 203.
- Klein (E.), Erzeugung galvanischer Eisenniederschläge 920; vgl. Bauer (A.).
- Knapp (E.), Bildung von Schwefelsäureanhydrid beim Rösten der Schwefelkiese 927.
- Knop (W.), Zersetzungsproducte des Albumins 820.
- Kobell (F. v.), Nachweis von Nickel und Kobalt 876; Werth der typischen Formeln für die Mineralogie 994; Chatamit vom Andreasberg 996; Almandin, Spessartin 1007.
- Kockscharow (N. v.), Kämmererit 1010; Chalkolith 1014; Krystalle des Linarits 1018; Cölestin 1018.
- Köchlin (H.), Beizen für Krappfarben 985.
- Köhler (H.), Pikrotoxin 796; Nachweisung desselben im Bier 893.
- Köhler (H.) und Hornemann (H.), Eisenoxydsaccharat 259.
- König (J.), Bestimmung der Phosphorsäure und des Eisens in Pflanzaschen 849.

- König (J.) vgl. Fittig (R.).  
 Kohn (F.), Martin's Gufstahlbereitung 915.  
 Kolb (J.), Rösten und Bleichen des Flachses 981.  
 Kolbe (H.), Einwirkung des electrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoffs auf Essigsäure 503.  
 Kolbe (H.) und Gauhe (F.), Substitutionsproducte der Phenolsulfosäure 601.  
 Koller (Th.), Bestandtheile der Aronswurzel 811, von Plantago 811.  
 Kopp (E.), Gewinnung des Schwefels aus Sodarückständen 923, 926; Condensation der Salzsäure in Sodafabriken 928.  
 Koschliakoff (D.) und Bogomoloff (J.), Pettenkofer'sche Gallensäure- und Eiweißreaction 898.  
 Kostytschew (P.) und Marggraf (O.), versteinerte Schwämme 1030.  
 Kraut (K.), Synthesen der Zimmtsäure 562; saure Spaltungsproducte des Atropins 563; Constitution der Atropensäure 565.  
 Krebs (G.), Siedeverzüge 11.  
 Kremers (P.), Grenzen des flüssigen Zustandes 8; relatives Volum 28; spec. Wärme fester Körper 65.  
 Krenner (A.), schwefels. Cadmiumoxydkali 246.  
 Kubly (M.), Rau's Sennin 804.  
 Kühn (G.), Fettbildung bei Pflanzensressern 833.  
 Kuhlberg (A.) vgl. Beilstein (F.).  
 Kuhlmann (F.), Gewinnung des Schwefels in Sicilien 927.  
 Kundt (A.), Blitzspectren 126.  
 Kupelwieser (E.), Martin's Gufstahlbereitung 915.  
 Ladenburg (A.) und Wichelhaus (H.), Einwirkung von Brom auf Aetherarten 417.  
 Ladenburg (A.) vgl. Friedel (C.).  
 Laire de vgl. Montmagnon.  
 Lamy und Des Cloiseaux, Thalliumsalze 252.  
 Landauer, Aspirator 904.  
 Landolt (H.), Dampfspannung homologer Verbindungen 32; Ammoniumamalgam 182.  
 Lang (V. v.), Wärmeleitungsfähigkeit einaxiger Krystalle 56; Meteorit von Juvenas 1044.  
 Langbein (G.), Oxydation organischer Verbindungen durch übermangans. Kali 294.  
 Lange vgl. Bolley (P.).  
 Latschinoff (P.), über Bodenanalyse 848.  
 Latschinoff (P.) vgl. Engelhardt (A.).  
 Laubinger (C.) vgl. Fittig (R.).  
 Laureau, Bereitung des Seedüngers (engrais de mer) 948.  
 Lea (M. Carey), Nitrirung des Zuckers 760.  
 Léauté und Denoyel, submarine Lampe 979.  
 Lebedeff (N.), Verwerthung der Ueberhitze 978.  
 Lecoq de Boisbaudran, Krystalltypen aus übersättigten Lösungen 45.  
 Leeds, Aspirator 904.  
 Lefebvre (E.), Kohlenwasserstoffe des Petroleums 329.  
 Lefort (J.), Farbstoffe der Rhamnusbeeren 776; Anwendung des Holtheers zum Graufärben 986; vgl. Robinet.  
 Lefranc, Atractylsäure 798.  
 Leitenberger, Krappfarbstoffe 987.  
 Lemberg (J.), Gesteine der Insel Hochland 1022.  
 Lermer (J. C.), über Keesselstein 933; Ausbeute an Mals 959.  
 Le Roux (F. P.), Zersetzung im electrischen Flammenbogen 94; Anwendung von Magnesiasäften bei electrischer Beleuchtung 979.  
 Lesimple (C.), Dichlorbenzolsulfosäure 358; Bichloranilin und Tetrachloranilin 735.  
 Leuchs (G.), Prüfung des Indigo's 896; Bestandtheile des Hochofenausgastaubes 911.  
 Leuchtenberg (N. v.), Kotschoubeyit, Kämmererit und Pennin 1010.  
 Leune vgl. Castelhaas.  
 Leykauf, Nürnberger Violett 993.  
 L'hôte (L.) und Saint-Edme, Ozonisirung 136.  
 Lieben (A.), Umwandlung organischer Chloride in Jodide 293; Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers 437.  
 Lieben (Ad.) vgl. Piccolo (G.).  
 Liebermann (C.) vgl. Graebe (C.).

- Liebig (J. v.), Darstellung von Alloxan 704; Brodbereitung 953; Fleisch-extract 966.
- Liebreich (O.), Bestimmung der Reaction thierischer Gewebe 897.
- Liebreich (O.) vgl. Bistrow (A.).
- Lielegg (A.), Flammenspectren kohlenstoffhaltiger Gase 128.
- Limousin vgl. Berquier.
- Lindenmeyer (G.), Aschenbestandtheile der Rinde von China de Puerto Cabello 814; Zusammensetzung künstlicher Stärke 958.
- Lindow (F.) und Otto (R.), Sulfo-derivate des Benzols 597; xylolschweflige Säure 610.
- Lindström (G.), Gesteine von Spitzbergen 1024.
- Linnemann (E.), Reduction von Essigsäureanhydrid zu Aethylalkohol 413; Darstellung des normalen Propylalkohols 432; Verfahren zur Verwandlung von Cyanwasserstoff in Methylamin und Methylalkohol 680.
- Lintner (K.), Vorkommen von Cholesterin im Fett der Gerste 811.
- Lippmann (E.), Einwirkung von Natrium auf Essigäther 510.
- Lisenko (K.), electrolytisches Gesetz 91; Jodsäureäther 415.
- Loew (O.), Verhalten des Schwefelkohlenstoffs im Sonnenlicht 162; Bildung von salpetrig. Ammoniak 176; Ferrocyanalkalium und Chloressigäther 303; Dichloroxymethylsulfonsäure 589.
- Loewe (J.), Gerbsäure und Gallussäure 559; Catechu 785; Geißler'scher Kaliapparat 903.
- Loiseau (D.) vgl. Boivin (E.).
- Lory (Ch.), Bestimmung von Bicarbonaten 847.
- Lossen (F.), Oxydation der Essigsäure zu Oxalsäure 508.
- Lossen (W.), Hydroxylamin und Verbindungen desselben 672.
- Loughlin (J. E.), Darstellung von Molybdän und Chrom 220.
- Luca (De), Wasser der Solfataren von Puzzuoli 1040.
- Luck (E.), Filixgerbsäure 785.
- Ludwig (E.), Dichte des Chlors 171; vgl. Vry (J. E. de).
- Ludwig (H.), Rhinanthin 774; Quellen von Rastenbergl 1037.
- Lüddecke (W.), Triglycolamidsäure 698.
- Lunge (G.), Condensation der Salzsäure in den Sodafabriken 928; Darstellung des chlors. Kali's 929; Darstellung des Annaline 933; Darstellung von Kupfer-, Blei- und Zinnsalzen 934.
- Luthringer, Geranosin 988.
- de Luynes (V.), Orcin 467; Orcin-farbstoffe 468.
- de Luynes (V.) und Esperandieu (G.), krystallisirtes pyrogallus. Ammoniak 471.
- Magnus (G.), Diathermansie des Sylvins 79.
- Maisch, freiwillige Zersetzung des Chloroforms 827.
- Maly (R. L.), Thiosinnaminverbindungen 664; Gallenfarbstoffe 834.
- Malyscheff (S.) vgl. Engelhardt (A.).
- Mann (G. H.), Wiedergewinnung des Quecksilbers aus Amalgamationsrückständen 909.
- Marasse (S.), Kresol im Buchenholzteercreosot 458.
- Maréchal vgl. Tessié du Mothay.
- Marggraf (O.) vgl. Kostytsch (P.).
- Marignac (C.), latente Verflüchtigungswärme des Salmiaks und Dissociation 71; Tantalaluminiumlegirung 212; Niobhydrür und Niobaluminiumlegirung 212.
- Marquardt, thalliumhaltiger Eisenkies 999.
- Marsh (J. E.) vgl. bei Geuther.
- Martin (A.), Versilberung des Glases 943.
- Martin (L. de), Weingährung 961.
- Martin, Conserviren des Fleisches 965.
- Marx, Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser 845.
- Masing (P. G. A.), Nachweis von Strychnin und Veratrin 892.
- Masselotte, matte Vergoldung 919.
- Matthies (A.) und Szczepanowski (S. P.), Darstellung von schwefelfreiem Eisen 257.
- Matthieu (H.), Martin's Gufstahlbereitung 915.
- Mauget (A.), Laven und Gase des Vesuv's 1082.
- Maxwell (J. Clerk), dynamische Theorie der Gase 15.

- Mehais, Zuckergehalt der Runkelrüben 955.  
 Méhay, Diffusion von Lösungen 39.  
 Méhu, Darstellung des Kermes 237.  
 Mène (Ch.) und Rocca-Tagliata, Quellen von Ischia 1040.  
 Mène (Ch.) vgl. Dubosc (J.).  
 Menschutkin (N.), Einwirkung des cyans. Kali's auf Amidobenzo- und Amidopropionsäure 707.  
 Merle, Gewinnung des Chlorkaliums aus den Mutterlaugen der Salinen 929.  
 Merz (S.), Einfluss des Blei's auf die optischen Eigenschaften des Glases 942.  
 Merz (V.), Naphtalinsulfosäuren 622; Synthese der aromatischen Säuren; 641.  
 Merz (V.) und Weith (W.), Entschwefelung organischer Verbindungen 668.  
 Meusel (E.) vgl. Gill (C. H.).  
 Meyer (E.), Darstellung des Blutlaugensalzes 929.  
 Meyer (R. E.), Indiumverbindungen 241.  
 Michels (F.), Stand der Staßfurter Industrie 929.  
 Mierzinski (M.), kohlen. Lithion 196.  
 Miller (Allen), Ueberführung des Roheisens in Stahl 913.  
 Miller (F. B.), Affinirung des Goldes 906.  
 Mills (E. J.), krystallisiertes Kobaltchlorür 264; ammoniakalische Kobaltverbindungen 264.  
 Mitscherlich (A.), Elementaranalyse 882.  
 Mixer (W. G.), Willemitt, Tephroït 1006.  
 Mohr (Fr.), Aufschliessung von Silicaten durch Flußsäure 838; Bestimmung des Magneteisens im Basalt 848; indirecte Bestimmung von Kali und Natron 872; Aichung der Literflaschen 901; Schwefelwasserstoffapparat; Glimmerbrille; Abzugskasten; Gasometer 904; Steinsalzbildung 1025.  
 Mond (L.), Gewinnung des Schwefels aus Sodarückständen 926.  
 Monnier (E.), Bleichen des Rohzuckers 957.  
 Montigny, Dispersion der Luft 122.  
 Montmagnon und de Laire, Absorbirbarkeit des Sauerstoffs und Stickstoffs durch Salzlösungen 922.  
 Morgenstern (L.), Scheidung des Rohsaftes bei der Zuckerfabrikation 955.  
 Morton (H.), einfarbiges Licht 106.  
 Moutier (J.), spec. Wärme vollkommener Gase 71.  
 Muck, Glaspincette 905.  
 Muck (F.), krystallinisches Schwefelblei 247; Bestimmung von Schwefel, Phosphor und Kupfer in Eisenerzen 851.  
 Müller (A.), Chromometrie der Oberflächenfarben 106; Dialyse von Casein und Stärkmehl 815; Trocknen des Getreides 953.  
 Müller (Alex.), Schlammapparat 902; Apparat zur Aufschliessung von Silicaten mittelst Phosphorsäure 903; Quarzgehalt von Silicatgemengen 1026.  
 Müller (E.), Schwefelwasser von Neubruch 1038.  
 Müller (Ferd.), Gerbsäure- und Gallussäuregehalt australischer Rinden 807.  
 Müller (G.), Idaquelle zu Biloves 1035.  
 Müller (Hugo) vgl. Warren de la Rue.  
 Müller (J.), Messung der Längenausdehnung fester Körper 54; Aufbewahrung von Petroleum 977.  
 Müller (W.), Einfluss der Verdünnung auf die Wirkung von Gasen 184; Darstellung des gelben weichen Schwefels 151.  
 Muspratt (Sh.), Schwefelquellen von Harrogate 1038.  
 Mulder (E.), Acetonderivate 493.  
 Mulder (E.) und Bettinck (H. Wefers), Sulfocarbaminsäure und sulfocarbamins. Salze 649.  
 Naschold, Untersuchung des källichen Anilinblaus 989.  
 Naumann (A.), Wärmeentwicklung durch Aenderung der Moleculzahl 61; Dissociation der Untersalpetersäure 73.  
 Nefzler (J.), Bestimmung des Ammoniaks und der Salpetersäure 868.  
 Neubauer (C.), Vorkommen von oxalurs. Ammoniak im Menschenharn 828; Abscheidung von Xanthin,

- Kreatinin und Harnstoff aus Harn 828; Nachweis von Chloroform 885.  
 Neubof (E.), Dichlortoluole 860.  
 Ney (J.), neue electrische Kette 100.  
 Nicklès (J.), Manganfluoräthylfluorid 229; Verbindungen des Eisenfluorids 262.  
 Nies (Fr.), Krystalle der Hornblende 1008.  
 Nobel (A.), Dynamit 937.  
 Nordenskiöld, Laxmannit 1016.
- Obermaier (L.) vgl. Flückiger (F. A.).  
 Oppenheim (A.), Propylen- und Allyl-derivate 837.  
 Oppenheim (A.) und Vogt (G.), Darstellung von Resorcin 465.  
 Osterseher (E.), Verunreinigungen der Bierhefe 964.  
 Ott (A.), Rösten goldhaltiger Erze 906.  
 Otto (R.), Reduction von Unterschwefelsäure 152; Verhalten von Chondrin zu Schwefelsäure oder Barythydrat 820; Gänsegalle 823; vgl. Lindow (F.).  
 Oxland (R.), Scheidung des Zinnsteins von Wolfram 909.  
 Oudemans (A. C. jr.), Dichtigkeit von Salzlösungen 29.
- Paalow (A.), Wärmeleitung von Flüssigkeiten 54; galvanischer Widerstand von Flüssigkeiten 91.  
 Palmer (J.), Salpeterbildung 176.  
 Palmier (L.), Laven und Gase des Vesuvs 1033.  
 Pape (C.), chemische und thermische Axen der klinometrischen Systeme 60.  
 Paraf (A.), Krappfarbstoffe 987; Anilinschwarz 990.  
 Paraf-Javal (M.), Verhalten der Anilinschwarzmischung beim Aufbewahren 990.  
 Parisel, Verhalten des Harns zu phenyls. Ammoniak und Salpetersäure 829.  
 Parnell (J.), reducirende Wirkung von Wasserstoffhyperoxyd bei Gegenwart von Carbonsäure 147.  
 Paterno (E.), Dichloraldehyd 480; Verhalten des Dichloracetals zu Zinkäthyl 481; Trichloracetal 481.
- Paul (B. H.), Verwendung von Petroleum u. s. w. als Heizmaterial 972.  
 Payen, Cellulose aus der Epidermis von Kartoffeln 762; Isolirung der Diastase 799; Zuckerextraction 955; Zusammensetzung der Wiener Pilsbierhefe 964.  
 Peckolt (Ph.), Zusammensetzung der Rinde von Cassia bijuga 810.  
 Pedler (A.), optisch-active und inactive Valeriansäure 521.  
 Peligot (E.), Darstellung von Uran 226; Chromeisenerstein 1003.  
 Pelouze (E.) vgl. Dusart (L.).  
 Peltzer (R.), Substitutionsproducte der Paraoxybenzoesäure und Anisäure 555; Carius'sche Halogenbestimmung 884; Entzündungstemperatur des Petroleums und Schieferöls 976.  
 Perkin (W. H.), Methylenchlorid aus Chloroform 327; Natriumsalicylwasserstoff 484; Benzylsalicylverbindungen 485; Acetosalicylwasserstoff 486; Butyrosalicylwasserstoff 488; Buttersäurecumarin 489.  
 Perkin (W. H.) und Duppa (B. F.), Glyoxylsäure 524.  
 Perkins (W. H.), Runge's Blau 989.  
 Perret, Sodaofen 931.  
 Persoz (J.), freiwillige Entzündung beschwerter Seide 984.  
 Perutz (H.), Nachweis von Buttersäure in Glycerin 885.  
 Petermann (A.) vgl. Hübner (H.).  
 Peters (K.), Staurolith 1007.  
 Petersen (Th.), Mineralien aus dem Wittichener Thal 995; Chrompicotit 1003.  
 Phillips (S. A.), geologische Verhältnisse der Goldfelder von Californien 1025.  
 Phipson (T. L.), Zusammensetzung der Rückstände von der Verbrennung norwegischer Schwefelkiese 927; Bestimmung des Alters der Sandsteine 1028.  
 Piccolo (G.) und Lieben (Ad.), Farbstoff des Corpus luteum 828.  
 Pickering (Ed. C.), brechender Winkel der Spectroscop-Prismen 132.  
 Pierre (J.) und Puchot (E.), Destillation der gegohrenen Runkelrübenmelasse 434.

- Pincus, Chlorsilberkette 95; abgeänderte Meidinger'sche Kette 99.
- Pinkus und Röllig (J.), Düngungsversuche 950.
- Pisani (F.), Meteorit von Ormans 1044.
- Poggendorff (J. C.), verbesserte Grove'sche Kette 98.
- Pohl (J. J.), Verunreinigungen der Bierhefe 964.
- Poleck (Th.), Zusammensetzung der Minengase 934.
- Porion, Verdampfung mittelst der Feuerungsgase 973.
- Prandtl (C.), Untersuchung des Biers 960.
- Preis (C.), Kieselfluoräcium 195.
- Procter (W. jr.), Sassafras 811.
- Proust, Darstellung von Phosphorzink 239.
- Puchot (E.) vgl. Pierre (J.).
- Purgold (Th. v.), Chlorschwefelsäureäther 415.
- Puscher (C.), Herstellung farbiger Ueberzüge auf Metallen 920.
- Quincke (G.), Capillaritätsconstanten fester und geschmolzener Körper 16.
- v. Rad vgl. v. Gornp-Besanez (E.).
- Rakowitsch, Prüfung des Mehls 898; Bestimmung des Alkoholgehaltes 894.
- Rammelsberg (C.), Oxydation von unterphosphoriger Säure an der Luft 149; überjods. Salze 162; Krystallform und optisches Verhalten des überjods. Kali's 195; Doppelsalz von vanadins. und wolframs. Ammoniak 226; Jodsäure- und Ueberjodsäurebestimmung 869; Constitution der natürlichen Silicate 1004.
- Rand (Th. D.), Ivgitit 1011.
- Rankine (W. J. Macquorn), Berechnung des Wärmeeffects 973.
- Raoult, Wärmevergänge bei der Electrolyse 93.
- Rath (G. vom), Tridymit 1001; Krystalle des Olivins 1006; Sanidin 1007; Kalkspathkrystalle 1019; Meteorit von Pultusk 1042.
- Regnault (J.) und Adrian, Bereitung des Zuckereyrrups 417.
- Regnault, Laven und Gase des Veuvs 1032.
- Rehsteiner, Erkennung von Ammoniak 868.
- Reichardt (E.), Mercurialin 754; Nachweis von schwefeliger und unterschwefeliger Säure 850; Zusammensetzung einer Bronze P. Vischer's 918; Umbra 1004.
- Reimann (M.), Patent-Essig-Generator 964.
- Reindel (F.), Ferro- und Ferridecyanalze 301; lösliches Berlinerblau 987; volumetrische Zinkbestimmung 874.
- Reinsch (H.), Bestandtheile der atmosphärischen Luft 181; Amalgamirung des Eisens 918.
- Reiset (J.), Einfluss der Nahrung auf die Respiration 831; Blähungsgase 831; salpetrige Gährung 962.
- Remelé (A.), Färbung der Ziegelsteine 962; Hypersthen 1005.
- Renard (A.), volumetrische Zinkbestimmung 874.
- Rennard (E.), Hyocyanin 753.
- Reynolds (J. E.), Absorptionsspectren von Farbstofflösungen 129; abgeändertes Spectroscop zur Mineralprüfung 130.
- Reynolds (J. E.) und Wartha (V.), Constitution der Silicate 1004.
- Rheineck (H.), Phosphorsäurebestimmung in Superphosphaten 858.
- Richard, Glasur 942.
- Riche (A.), Kupfersinnlegirungen 269.
- v. Richter (V.), Isojodpropionsäure und Isocyanpropionsäure 518.
- Richters (E.), Feuerbeständigkeit der Thone 940; Verhalten der Steinkohle beim Erhitzen 971.
- Rieckher, Beständigkeit des Strychnins in Leichen 756; Morphinbestimmung 889.
- Riederer (L.), Nachweis bei Quecksilbervergiftung 880; Siliciumgehalt des Aluminiums 915.
- Riemann (H.) vgl. Geuther (A.).
- Riemsdyk (A. D. van), Sauerstoffgehalt der Silbermünzen 916.
- Ritthausen (H.), Glutansäure 542; Legumin und Conglutin 817.
- Robinet, Verhalten einer Mischung von Sauerstoff und Stickstoff 135.

- Robinet und Lefort (J.), Wasser von Salles-d'Aude 1038.
- Rocca-Tagliata vgl. Mène (Ch.).
- Rochleder (F.), Abietin 765; Isophloridin 765; Hydräsculin 767; Pectinkörper aus *Aesculus hippocastanum* 781; Gerbstoff der Nadeln von *Abies pectinata* 784; Blätter von *Aesculus hippocastanum* 807.
- Röllig (F.) vgl. Pinkus.
- Rolland (E.) vgl. Schlösing.
- Rommier (A.), Xylindrin 791.
- Root (E. W.), Wilsonit 1009; Enargit 998.
- Rose (G.), Vorkommen und Krystalle von Glaukobalt 997; Serpentin von Reichenstein 1011; Kanäle im Kalkspath 1019.
- Rosenstiehl, Gewinnung des Schwefels aus Sodarückständen 923.
- Rosenstiehl (A.), Pseudotoluidin 744; vgl. Scheurer-Kestner (A.).
- Ross (Henderson), Puddelofen 914.
- Rümpfer (Alwin), volumetrische Bestimmung des Kupfers 879.
- Rump (C.), freiwillige Zersetzung des Chloroforms 827; Apparat zur Sublimation der Benzoesäure 549.
- Russel (W. J.), Apparat zur Gasanalyse 902.
- Sainte-Claire Deville (Ch.), Lava und Gase des Vezuvs 1032.
- Sainte-Claire Deville (H.), Theorie der leuchtenden Flammen 135; Verhalten einer Legirung von Platin und Blei 272; Verwendung der Mineralöle zu Heizzwecken 975.
- Sainte-Claire Deville (H.) und Troost, Einfluß der Heizung auf die Zimmerluft 973.
- Saint-Edme vgl. L'hôte (L.).
- de Saint-Martin, Dichtigkeit von Salzlösungen 80.
- Salet, Untersalpetersäuredampf 177.
- Salkowski (E.), Vorkommen von Bilirubin im Inhalt einer Strumacyste 827.
- Salkowski (H.), arsens. Salze 281.
- Saloschin, Wirkung des schwefels. Natrons in Färbebädern 985.
- Salzer (Th.), Gerbstoffbestimmung 888.
- Sandberger (F.), Tridymit 1001; geologische Verhältnisse des Wittichenener Thales 1022.
- Savary, neue electrische Kette 100.
- Schacht, Untersuchung von Trinkwassern 848.
- Schaeffer (H.) vgl. Fittig (R.).
- Schaeffer (L.), Antimonoxychlorür 237.
- Schäuffelen (A.), Glycerinsulfosäuren 596.
- Schaffer (G.), Färben der Baumwolle mit Anilinderivaten 986.
- Schaffner (M.), Gewinnung des Schwefels aus Sodarückständen 924.
- Schapringer (S.), Zusammensetzung ungarischer Soda (Szeksó) 931.
- Scharff (Fr.), Bergkrystall von Carrara 1001.
- Scheibler (C.), Metapectinsäure und Pectinose 779.
- Scheitz (E.), Verhalten des salzs. Äthylendioxyds zu Mononatriumglycol 451.
- Scheitz (E.) vgl. bei Geuther (A.).
- Sehenk (R.) vgl. Wanklyn (J. A.).
- de Schepper (H. Yssel) und Tak (P.), Propylalkohol aus Fuselöl 484.
- Scheurer-Kestner (A.), prismatische arsenige Säure 230; Gewinnung des Schwefels aus Sodarückständen 926; physikalisch-chemische Untersuchung der Steinkohlen 968.
- Scheurer-Kestner (A.) und Rosenstiehl, Röstten der Schwefelkiese 927.
- Schiff (H.), Aldehydderivate der Amide 628; Phenylsulfocarbamid 672; condensirte Harnstoffe 691; Oxyaldine 715; Thialdine 722; Apparat zum Auffangen des Stickstoffs bei directer Bestimmung 901.
- Schinz (C.), Martin's Gufsstahlbereitung 915; pyrotechnische Mittheilungen 978.
- Schinz, Verringerung der Stickstoffanhäufung bei metallurgischen Reductionsprocessen 906.
- Schlösing (Th.), Bestimmung des Phosphors im Eisen 856; Bestimmung der Phosphorsäure 857; salpetrige Gährung 968.
- Schlösing und Rolland (E.), Darstellung des kohlen. Natrons aus Chlornatrium und doppelt-kohlen. Ammoniak 931.
- Schmid (Werner), Reagens auf Metalle 870.



- Schmidt (C.) vgl. Vogel (A.).  
 Schmidt (O.), zur Zuckertitrirung 895.  
 Schmitt (R.) und Cook (A.), Diazophenol 741.  
 Schmitt (R.) und Glutz (L.), Verwandlung von Cyan in Oxamid 800; Carbonyldisulfodiäthyl 574.  
 Schneider (R.), Cyansilber und Chlorschwefel 318.  
 Schneider, Prüfung der Chinarinde 888, des Opiums 889; Füllung der Gasreiniger 978.  
 Schöber (J. B.), Polyhalit 1019.  
 Schönbein (A.), Ozonisirung 136; Nachweis von Wasserstoffhyperoxyd, Beständigkeit desselben 145; Reduction salpeters. Salze 179; Vorkommen salpetrigs. Salze 179; Vorkommen von Wasserstoffhyperoxyd 180; Erkennung von Blausäure 865.  
 Schöne (E.), über Schlämmanalyse 902.  
 Schorlemmer (C.), Beziehungen zwischen Siedepunkt und Structur der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  819; Oxydation des Hexylwasserstoffs und Amylalkohols 820; Isopropylverbindungen 436; Caprylalkohol aus Ricinusöl 447.  
 Schrauf (A.), Beziehungen zwischen spec. Volum, Krystallgestalt und Härte 8; Brechungsvermögen 116.  
 Schütze (W.), Phosphorsäuregehalt des Sandbodens in Kiefernwaldungen 947.  
 Schützenberger (P.), Bildung rhombischer Schwefelkrystalle 150; Darstellung von Chlorkohlenoxyd 174; Diplatincarbonyltetrachlorid 277; Chromacetonitrat 501; Triacetojodol 503; Farbstoffe der Rhamnusbeeren 774.  
 Schulatschenko (A.), Cemente 939.  
 Schultz (C.), schwefels. Salze 158.  
 Schulze (F.), Weichmachen und Trinkharmachen des Wassers 965.  
 Schultze (W.), Vorkommen von Milchsäure in der Maische 961; Darstellung von Maisspiritus 962; Gährung der Melasse 962.  
 Schultzen (O.) und Filehne (W.), Verhalten der Harnsäure zu concentrirter Schwefelsäure 703.  
 Schunck (E.), Bestandtheile der Baumwolle 980.  
 Schwartz, Kitt 940.  
 Schwarz (H.), Kupferbestimmung 878.  
 Sestini (F.), Verhalten des Schwefligsäureanhydrids 152.  
 Shepard (U.), Aquacreptit 1008.  
 Sidot, Polarmagnetismus einer Schwefel- und einer Sauerstoffverbindung des Eisens 104; krystallisirtes Schwefelmangan 229; krystallisirtes Schwefeleisen 260.  
 Siebert (S.), Eisenoxydsaccharat 259.  
 Siemens (C. W.), Puddelverfahren 914; Gufestahlbereitung 915.  
 Siemens (W.), Alkoholfestsapparat 964.  
 Siersch (A.), Ueberführung von Isopropylalkohol in Butylalkohol 436; Verwandlung von Methylalkohol in Aethylalkohol 681; Isopropylamin und Diisopropylamin 682.  
 Siewert (M.), Korksubstanz 805; Bestimmung von Chlor, Brom und Jod 864.  
 Silliman (B.), Oberflächenöl (surface oil) 975; Vorkommen von Gold und Silber 995.  
 Silva (R. D.), Purgemittel 448.  
 Silvestri (O.), Lava und Eruptionsgase des Vesuvs 1031.  
 Simpson (M.), Verhalten des Aethylenchlorjodids 451; Derivate des Acetons 492.  
 Skey (W.), Phosphorsäuregehalt des Glases 943; Klärung des Wassers 964; Schwefelcyan Doppelverbindungen der Alkaloide 747.  
 Smith (L.), Meteoreisen von Mexico 1046.  
 Smith (M. H.) vgl. bei Chapman (E. T.).  
 Smith (R. Angus), Absorption von Gasen durch Kohle 46.  
 Smith (S. Denham) vgl. Teschemacher (F. T.).  
 Smith (W. G.), schwarzes Wachs aus Madras 793.  
 Soret (J. L.), Absorption der Sonnenstrahlen durch Luft 80.  
 Souchay (A.), Zusammensetzung des gefällten Schwefelzinks 239.  
 Spiller (J.), altrömischer Mörtel und Ziegel 938.  
 Spirk (A.), Bleichen der Baumwollgewebe 983; Anwendung des Krapp-

- extractes 988; Druck von Anilinschwarz 990.
- Stadnicki (V.), Dibromdimilchsäure 530; vgl. auch Wislicenus (J.).
- Städel (W.), Oxyäthylidensulfosäure und Äthylidendisulfosäure 592.
- Städeler (G.), Darstellung von übermangans. Kali 228; Apisaldehyd 490; Benzolkern 491.
- Stahlschmidt, volumetrische Zuckerbestimmung 895.
- Stalman (C.), valerians. Salze 521.
- Stammer (C.), Gewinnung des Zuckers aus Melasse 957; Trockenapparat zur Bestimmung des Wassergehaltes von Füllmassen und Syrupen 958; Berechnung der Ausbeute in Zuckerfabriken 958; Verhalten der Knochenkohle 959.
- Stammer, galvanische Fällung des Eisens 921.
- Stas, Silbertitrirung 880.
- Stein (W.), Verhalten der Essigsäure zu schwefels. Salzen 157; Farbstoffe der Rhamnusbeeren 777; Constitution des Ultramarins 993.
- Stenhouse (J.), Tri- und Tetrachlorchinnon 460; Producte der trockenen Destillation benzolsulfos. Salze 598; Einwirkung der Salpetersäure auf Pikraminsäure 742.
- Sticht (J. C.), Bildung von Capronsäure 522.
- Stokvis, Chloroform als Lösungsmittel für Indigblau 789.
- Stölzel (C.), Verkupferung 919; Körnigbeizen des Messingblechs 920.
- Stolba (F.), Kieselfluorkalium 194; Verhalten des schwefels. Eisenoxyduls zu Schwefel 260; Reduction von Kupferoxyd durch Glucose 269.
- Storch (O.), Aetherextractionsapparat 903.
- Storer (F. H.) vgl. Warren (C. M.).
- Straufs (E. G.), Toluylenharnstoffe 690; Copaivabalsam 795.
- Strecker (A.), Nitroproducte aus Alizarin, Purpurin 479; Synthese der Traubensäure 535; Bildung der Sulfosäuren 585; Verhalten der Aldehyde zu den Amidn 623; Ueberführung der Harnsäure in Glycocoll 701; Cholin 729; Lecithin 731.
- Strüver (G.), Krystalle des Apatits 1013; Sellaït 1020.
- Struve (H.), Bestimmung des Jods in Flüssigkeiten 861.
- Struve (O.), Nordlichtspectrum 128.
- Stubenrauch, Farben von Holz und Horn 987.
- Suefs (F.), Lederfärberei 986.
- Suida vgl. Bolley (P.).
- Swarts (Ph.), Einwirkung von Jodkalium auf gechlorte und gebromte organische Verbindungen 292.
- Szczepanowski (S. P.) vgl. Matthiessen (A.).
- Tak (P.) vgl. de Schepper (H. Yssel).
- Tantin (V.), Bestimmung des Phosphors im Eisen 855.
- Tatlock (R. R.) vgl. Chalmers (J.).
- Taussig (L.), Gewinnung des Zuckers aus Melasse 956; Melassimetrie 957.
- Tawildarow (N.), Kohlenwasserstoff aus Steinkohlentheer 380.
- Terquem (A.), chemische Harmonica 81.
- Terreil, Verhalten der Ammonialsalze zu Carbonaten 872; vgl. Fremy (E.).
- Teschemacher (F. T.) und Smith (S. Denham), Kalibestimmung 871.
- Tessié du Mothay, Darstellung der Kieselfluorsäure 928; Anwendung der Zirkonerde bei Beleuchtung 979.
- Tessié du Mothay und Maréchal, Darstellung von Wasserstoff 922; feuerfeste Masse aus Magnesia 941.
- Theile (R.), tyrosinartiger Körper aus Vitellin 700; Legumin 816.
- Theilkuhl (M.), Methintrisulfosäure 590.
- Thiercelin, Vorkommen und Gewinnung des salpeters. Natrons in Peru 938; Bildung des Salpeters in Peru 1025.
- Thomsen (J.), ammoniakalische Platinverbindungen 278.
- Thorpe (T. E.), Chromacichlorid 226; Asche kranker Orangebäume 814; Wasser von Holy Well in Humphrey Head 1039.
- Thudichum (J. L. W.), Gallenfarbstoffe 826; Uromelanin 828.
- Tillmans, Verhalten der Anilinfarbstoffe zu unreinem Alkohol 988.

- Tissandier (G.), Wasser von Salice 1040.
- Tollens (B.), Allylbromid 450; Oxydation des Phenols 455.
- Tollens (B.) und Weber (R.), Ameisensäureallyl-äther 450.
- Tomlinson (Ch.), übersättigte Salzlösungen 43; Eigenschaften chemisch reiner Oberflächen 44.
- Topsøe (H.), Doppelsalze des Platinchlorids und Platinbromids 278.
- Trapp (J.), Bestandtheile der Blätter von *Ledum palustre* 803.
- Tribe (A.), Gefrieren von Wasser, Wismuth u. s. w. 8.
- Troost vgl. Sainte-Claire Deville (H.).
- Troost (L.) und Hautefeuille (P.), Cyan und Paracyan 297; Cyansäure und Isomere 314.
- Tscheppe vgl. Erlenmeyer (E.).
- Tschermak (G.), Brechungsquotienten des Sylvins 121; optische Eigenschaften des krystallisirten Borax 196; Berechnung der Gleichungen für den chemischen Vorgang der Mineralienbildung 994; Pseudomorphose von Cyanit nach Damourit 1008; Sylvin 1019.
- Tunner (P. v.), Martin's Gufestahlbereitung 915.
- Tyndall, chemische Wirkungen des Lichts 108.
- Ullik (F.), Barytcoëlestin 1018.
- Ungerer (A.), Darstellung von Soda 932.
- Valentin (W.), Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas 849.
- Varrentrapp (F.), galvanische Fällung des Eisens 921.
- Veiel (O.), Bildung von Alkoholen aus Säuren 412; partielle Sättigung von Buttersäure und Baldriansäure 520.
- Verson (E.) vgl. Bauer (A.).
- Vicaire (E.), Flammentemperatur und Dissociation 75.
- Vogel (A.), Löslichkeit des Phosphors in Schwefelkohlenstoff 149; Phosphorsäuregehalt des kohlens. Kali's 194; Löslichkeit von Silicaten 208; Glycerinbäder 904; Milchextract 965.
- Vogel (A.) und Schmidt (C.), volumetrische Bestimmung der Harnsäure im Harn 900.
- Vogel (H.), Bestimmung chemischer Lichtstärke 111.
- Vogelsang (H.), Labradorit 1007.
- Vogt (G.) vgl. Oppenheim (A.).
- Voit (C.), Fettbildung bei Pflanzensressern 832; Verhalten des Stickstoffs beim Stoffwechsel 833.
- Volhard (J.), Synthese des Kreatins 685; Bestimmung des Stickstoffs im Harn 899.
- Vry (J. E. de) und Ludwig (E.), Upas antiar 801.
- Wackenroder (B.) vgl. Pittig (R.).
- Wahlert (H.), Bestimmung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs im Leuchtgas 850.
- Wagner (R.), Darstellung der Benzoesäure aus Naphtalin (nach Castella) 549; Gewinnung des Wismuths 909.
- Wallace (V.), Berechnung und Zusammensetzung der Knochenkohle 958.
- Waltenhofen (A.), Amalgamiren der Zinkcylinder 97.
- Walz (J.), Oxydation von Diamylen 334.
- Wanklyn (J. A.), Einwirkung von Natrium auf Essigäther 509; Einwirkung von Natrium und Aethernatron auf Ameisensäureäther 513.
- Wanklyn (J. A.) und Chapman (E. T.), Oxydation stickstoffhaltiger Substanzen durch übermangans. Kali und Kalilauge 295.
- Wanklyn (J. A.) und Gamgee (A.), Oxydation stickstoffhaltiger Substanzen durch übermangans. Kali und Kalihydrat 295.
- Wanklyn (J. A.) und Schenk (R.), Synthese der Capronsäure 523.
- Warburg (E.), Einfluß der Temperatur auf die Electrolyse 93.
- Warrington (R.), Prüfung der Schwefelsäure auf schweflige Säure 152; Veränderungen kohlens. Kalk enthaltender Wasser 1034.
- Warren (C. M.), Kohlenwasserstoffe des Petroleums 330.

- Warren (C. M.) und Storer (F. H.), Kohlenwasserstoffe aus Fischthranseife 331; Erdöl von Burma 332.
- Warren de la Rue und Müller (Hugo), Chlorsilberkette 96.
- Wartha (V.) vgl. Reynolds (J. E.).
- Waterston (J. J.), Zusammenhang zwischen Molecularvolum von Flüssigkeiten, ihrer Cohäsion und Dampfdichte 12.
- Watts (J.), Gerbsäurebestimmung 887.
- Weber (R.) vgl. Tollens und Weber.
- Websky (M.), Kochelit, Eisenthongranat 1013; Sarkopsid 1014.
- Weiskopf (P.), Verkupferung 919.
- Weith (W.), Nitroprussidnatrium 308; und Merz (V.) vgl. Merz und Weith.
- Werigo (A.), Verhalten von Azobenzid und Azoxybenzid zu Bromwasserstoff 739.
- Werner (Th.), Meteorit von Cleveland 1044.
- Wernicke (W.), Vergolden des Glases 944.
- Werther (G.), Meteorit von Pultusk 1042.
- Weselsky (P.), Baryumdoppelcyanide 313.
- Wesphal, Neuerungen an Analysenwagen 903.
- Weyl (W.), Campher 495.
- Wichelhaus (H.), Valenz des Phosphors 148; Phosphoroxäthylverbindungen 419; Darstellung von Zinkäthyl 425; Zusammenhang zwischen Brenztraubensäure und Aceton 530; Umwandlung von Aethylidenchlorid in Bernsteinsäure 534; vgl. Ladenburg (A.).
- Wichelhaus (H.) und Eller,  $\beta$ -Jodpropionsäure 520.
- Wicke (W.), Phosphorit 1014.
- Wiedemann (G.), Magnetismus chemischer Verbindungen 102.
- Wiesner (J.), Steifungsvermögen verschiedener Stärkearten 986.
- Wigner (G. W.), verbesserte Grove'sche Kette 99.
- Wilk (F. J.), Pegmatit; pyroxenähnliches Mineral 1002.
- Wilck (F. S.), Gneiß von Helsingfors 1029.
- Williams (J.), Darstellung von Harnstoff aus cyans. Blei 686.
- van der Willigen, Brechungsindices und Dispersion mit Wasser gemischter Schwefelsäure 121.
- Wilm (Th.) und Wischin (G.), Darstellung von Chlorkohlenoxyd 175; Verhalten desselben 498; Carbanilidsäureäther 735; Anilidoacetanilid 737.
- Wimmel (Th.), Erstarren und Schmelzen der Fette 8, 792; Verhalten der Weinsäure und Citronensäure zu übermangans. Kali 887.
- Winckler (Cl.), volumetrische Kobaltbestimmung 875.
- Wischin (G.) vgl. Wilm (Th.).
- Wislicenus (J.), Bromadditionsproduct der Brenztraubensäure 530.
- Wislicenus (J.) und Stadnicki (V.), Pyrotritorsäure 538.
- Wittstein (G. C.), Löslichkeit des Kieselsäurehydrats 207; Verhalten des Harns zu Weinsteinsäurelösung 899; Reinigung des Schwefelkohlenstoffs 928.
- Wöhler (F.), Oxydation der Metalle im Kreis des galvanischen Stroms 192.
- Woestyn (C.), Raffinirung des Rohzuckers 955.
- Wolf (C.), Atomgewicht des Ceriums 200.
- Wolff (E.), Vegetation in Lösungen 951.
- Woller, freiwillige Zersetzung des Chloroforms 327.
- Wrany (A.), Josephaquelle zu Tetschen-Bodenbach 1034.
- Wroblevsky (E.), Xenol 458; Dichloracetone 492.
- Wüllner (A.), Beziehungen zwischen Brechungsexponenten und Dichte 111; künstliches Spectrum mit Einer Frauenhofer'schen Linie 124; verschiedene Spectren desselben Gases 125.
- Wüllner (A.) vgl. Bettendorf (A.).
- Wurtz (A.), Aethylallyl 446; Xylenole 459; Cholin 729.
- Young (J. Wallace), grünes Mineral von Cathkin 1009; Ballagankalksteine 1027; Sandsteine 1029.

- Zabel (O.), Apparat zur Hervorbringung constanter Temperaturen 903.
- Zepharovich (V. v.), Krystallform molybdäns. Salze 221; Mispickelkrystalle 996; Barytceblestin 1018.
- Zinin (N.), Reduction von Chlorobenzil 483;  $\beta$ -Nitrobenzoesäure und  $\beta$ -Azobenzoesäure 550; Einwirkung der Säuren auf blausäurehaltiges Bittermandelöl 624.
- Zinssmann (E.), Darstellung künstlicher Anilinfarben 988.
- Zirkel (F.), mikroskopische Leucite und Nepheline 1026.
- Zschiesche (H.), Atomgewicht des Lanthans 202.
- Zulkowsky (K.), Chromsäurebestimmung 877; Ausbeute an Maischextract 961; isopurpura. Salze 991.



# Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	Pseudom.	bedeutet	Pseudomorphose.
Anw.	"	Anwendung.	Schmelzp.	"	Schmelzpunkt.
Atomw.	"	Atomwärme.	Siedep.	"	Siedepunkt.
Best.	"	Bestimmung.	Spannkr.	"	Spannkraft.
Bild.	"	Bildung.	sp. G.	"	specifisches Gewicht.
Const.	"	Constitution.	sp. W.	"	specifische Wärme.
Dampfd.	"	Dampföchte.	Umwandl.	"	Umwandlung.
Darst.	"	Darstellung.	Untersuch.	"	Unterscheidung.
Eig.	"	Eigenschaften.	Unters.	"	Untersuchung.
Einw.	"	Einwirkung.	Verb.	"	Verbindung.
Erk.	"	Erkennung.	Verb.	"	Verhalten.
Krystallf.	"	Krystallform.	Vork.	"	Vorkommen.
lat. Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Zers.	"	Zersetzung.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.	Zus.	"	Zusammensetzung.
Lösl.	"	Löslichkeit.			

Die einzeln aufgeführten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.

Abietit, Vork. und Eig. 765.  
 Absorptionsspectra von Farbstofflösungen 129.  
 Acaciaarten, Gerbsäuregehalt 807.  
 Aceconitsäure, Bild. 508.  
 Acetamid, Verh. zu übermangans. Kali 295.  
 Acetenylbenzol, vgl. Phenylacetylen.  
 Aceton, Absorption des Dampfes durch Kohle 47, 48; Brechungsvermögen 117; Bild. 409; Derivate 492.  
 Acetonitril, Verh. 632, 633.  
 Acetonkohlen säureäther 510.  
 Acetoplatinchlorür 495.  
 Acetosalicylwasserstoff 487.  
 Acetursäure 700.  
 Acetyläthyl, Bild. 444.  
 Acetylen, Vereinigung mit Stickstoff zu Blausäure 300; Apparat zur Darst.

aus Kohle und Wasserstoff 327; Verh. zum Blutfarbstoff 822.  
 Acetylarnstoff, Bild. 690.  
 Achtaragdit, Zus. und Krystallf. 1011.  
 Aconitin, Verh. 748.  
 Aconitsäure, Electrolyse 409.  
 Acrolein, Verh. zu weingeistigem Ammoniak 721.  
 Acrothialdin 722.  
 Adamin, Vork. und Zus. 1016.  
 Aepfelsäure, Doppelsalze 536; Best. 885; Erk. 886.  
 Aepfels. Silber, Verh. zu Wasser 535.  
 Aeschynit, Zus. 219.  
 Aesculin, Verh. zu Natrium 767.  
 Aesculus hippocastanum, Bestandth. der Blätter 807.  
 Aether (Aethyläther), Ausdehnung und Zusammendrückung des gesättigten

- Dampfes 18; Veränderlichkeit der Dampfdr. in der Nähe des Siedep. 30; Verh. zu Schwefelsäureanhydrid 152; Lösl. in Zuckerlösung 417; Ueberführung in Alkohol 417.  
 Aethernatron 414.  
 Aetherschwefelsäure, Verh. zu Benzoylchlorid 607.  
 Aethersulfokohlens. Natron, Verh. beim Erhitzen 578.  
 Aethoxyläthylamin 678.  
 Aethylallylalkohol 446.  
 Aethylamin, Absorption des Dampfes durch Kohle 47; Darst. aus Acetonitril 681; Verwandlung in Aethylalkohol 681.  
 Aethylbenzol, Bild. 859; Verh. 376.  
 Aethylcarbylamin, Verh. 643; Oxydation 647.  
 Aethylchloräther, Verh. zu Jodwasserstoff 437.  
 Aethylcrotonsäure, beschränkte Oxydation 529.  
 Aethyldiacetsäure, Const. 510.  
 Aethyldiacets. Natron, Const. 510.  
 Aethyldiglycolamids. Aethyl 694.  
 Aethyldiglycolamids. Kupfer 694, 699.  
 Aethylen, Dispersion 122; Spectrum 128; Verh. in der Hitze 332.  
 Aethylendisulfosäure, Bild. 588.  
 Aethylendisulfos. Natron 588.  
 Aethyllessigs. Aethyl, Bild. 515.  
 Aethylformamid, Bild. 644.  
 Aethylglycolsäure, Verh. zu Brom 419.  
 Aethylidendisulfosäure, Bild. 592.  
 Aethylidendisulfos. Baryt 592.  
 Aethylmethylcarbinol, Darst. und Eigenschaften 439.  
 Aethylmilchsäureäther, Verh. zu Brom 419.  
 Aethylphenylsulfocarbamid 655.  
 Aethylphosphorigsäurechlorid 420.  
 Aethylphosphorsäurechlorid 420.  
 Aethylsenföl 653.  
 Aethylsulfocarbamins. Aethyl 653.  
 Aethylsulfosäure, Bild. 579, 587.  
 Aethylsulfos. Baryt 587.  
 Aethylsulfos. Natron 587.  
 Affinität 5.  
 Agar-Agar, Verh. 805.  
 Aggregatzustände 8.  
 Albumin, Verh. zu übermangans. Kali 296.  
 Aldehyd (Acetaldehyd), Brechungsvermögen 117; Vork. 434.  
 Aldehydammoniak, Verh. zu Chlorameisenäther 499.  
 Aldehyde, Verh. zu den Amidn 623.  
 Aldehydin 728.  
 Alizarin, Absorptionsspectrum 129; Const. 479.  
 Alkalien, Best. im Trinkwasser 846.  
 Alkalinität, Erk. 870.  
 Alkaloide, physiologische Wirkung der Ammoniumbasen 756.  
 Alkohol, Absorption des Dampfes durch Kohle 47, 48; spec. Wärme der Mischungen von Alkohol und Wasser 70; Brechungsvermögen 117, 119; Gährungsproducte 429.  
 Allophanensäureäther, Bild. 500.  
 Alloxan, Darst. 704.  
 Allylalkohol, Bild. 292.  
 Allylharnstoff 668.  
 Allylverbindungen und Propylenverbindungen 337.  
 Almandin, Zus. 1007.  
 Almit, Zus. 1000.  
 Aluminium, Brechungsvermögen 118; Legirung mit Tantal 212; Legirung mit Niob 215; Siliciumgehalt 915.  
 Amalinsäure, Absorptionsspectrum des Purpurfarbstoffs 129.  
 Ameisensäure, Dampfspannung 34; Brechungsvermögen 119; Bild. aus Benzol 546.  
 Ameisens. Aethyl, Dampfspannung 500; Verh. zu Aethernatron 512, 514.  
 Ameisens. Aethyl (Orthoameisensäureäther), Darst. und Verh. zu Brom 418.  
 Ameisens. Aethylamin, Bild. 643.  
 Ameisens. Allyl 450.  
 Ameisens. Indiumoxyd 243.  
 Ameisens. Kali, Brechungsvermögen 119.  
 Ameisens. Methylamin, Bild. 643.  
 Ameisens. Natron, Brechungsvermögen 119.  
 Ameisens. Strontian, Krystallisation 1.  
 Amide, Verh. zu Aldehyden 623.  
 Amidobenzoësäure, Verh. zu cyans. Kali 707; Verh. der Additionsproducte  $C_6H_5(NH_2)_2$ , 2 CN 710.  
 Amidobenzonitril 710, 712.  
 Amidodichlorphenol 458.  
 Amidodicyansäure 315.  
 Amidodicyans. Baryt 317.  
 Amidodicyans. Kali 317.  
 Amidodicyans. Kupfer 317.  
 Amidodicyans. Natron 317.  
 Amidodicyans. Silber 317.  
 Amidophenol, Ueberführung in Diazophenol 741.

- Amidopropionsäure**, Verh. zu cyana. Kali 708.  
**Ammoniak**, Absorption durch Kohle 48; Dispersion, Dissociation der Verbb. von Ammoniak mit Chlormetallen 182; Einwirkung auf Phosphor 186; Best. 868; Gewinnung bei der Leuchtgasfabrikation 929.  
**Ammoniaksalze**, freiwillige Zers. 185; Verh. zu übermangans. Kali 294, 295.  
**Ammonium**, Brechungsvermögen 120.  
**Ammoniumamalgam** 181.  
**Amylalkohol**, Brechungsvermögen 117; Oxydation 321; Bild. 431; Vork. 434; Verh. zu Zinnchlorid 445.  
**Amylamin**, Verh. zu übermangans. Kali 296.  
**Amylen**, Verh. zu Zinnchlorid 446.  
**Amylen** (Alphaamylen), Darst. 388.  
**Amylendisulfinsäure**, Bild. 593.  
**Amylendisulfins.** Baryt 594.  
**Amylendisulfins.** Blei 594.  
**Amylendisulfins.** Kali 594.  
**Amylendisulfins.** Zink 594.  
**Amylsenöl** 657.  
**Amylsulfosäure**, Bild. 579.  
**Amylwasserstoff**, Vork. 380; Bild. 378.  
**Analytisches**, Filtration 836; Aufschliessung von Mineralien 837; Wasseranalyse 839; Bodenanalyse 848; Pflanzenaschen 849; Erk. der Alkalinität 870; Reaction auf Metalle 870; Elementaranalyse 882; Erk. der Reaction thierischer Gewebe 897.  
**Anchoinsäure**, Bild. 324.  
**Angophora intermedia**, Gerbsäuregehalt 807.  
**Anhydrit**, Vork. 1018.  
**Anilidoacetanilid** 737.  
**Anilin**, Wärmeleitung 56; Vork. in der Luft 181; Verh. zu Phosphorsulfchlorid 734.  
**Anilinfarbstoffe**, Darst. in Wasser löslicher Anilinfarbstoffe 988; Einw. unreinen Alkohols 988; Geranosin 988; Untersuchung löslichen Anilinblaus 989; Runge's Blau 989; Anilinschwarz 990.  
**Anisaldehyd** 490.  
**Anthracen**, Bild. 479; Bild. und Const. 393; 395.  
**Anthracendihydrür** 394.  
**Anthracensulfosäure** 394.  
**Anthracensulfos.** Blei 394.  
**Anthracentetrahydrür** 394.  
**Anthrachinon** 393.  
**Anthracit**, Brechungsvermögen 117.  
**Anthranilsäure** 552.  
**Anthranils.** Baryt 555.  
**Anthranils.** Blei 555.  
**Anthranils.** Kalk 555.  
**Anthranils.** Kupfer 555.  
**Anthranils.** Silber 555.  
**Antiaris toxicaria**, Milchsaft 801.  
**Antiarin** 802.  
**Antimon**: Capillaritätsconstante 20.  
**Antimonoxychlorür**, Darst. und Eigenschaften 237.  
**Antimonwasserstoff**, Verh. zu Jod 235.  
**Apatit**, Krystalle 1013.  
**Apfelsinenschalen**, Asche 814.  
**Apparate**: Piezometer 9; Apparat zur Messung der Längenausdehnung fester Körper 54; Calorimeter 63; Luftthermometer 77; Thermostat 78; Chlorsilberkette 95, 96; Amalgamiren der Zinkcylinder 97; abgeänderte Daniell'sche Kette 97, 98; verbesserte Grove'sche Kette 98, 99; abgeänderte Meidinger'sche Kette 99; neue electrische Kette 100; Anw. von Coaks bei electrischen Ketten 100; neues Voltameter und Voltastat 101; Thermorheometer 101; Photometer 111; Spectroscop zur Mineralprüfung 130; Spectrum-Telescop 133; Apparat zur Sublimation von Benzoësäure 549; Aichung der Literflaschen; Anw. geschlossener Gefässe; Apparat zum Auffangen des Stickstoffs bei directer Best. zur Gasanalyse 901; zum Waschen der Gase; zur Schlüßmanalyse; charbon à gaz 902; pipette à gaz mobile; Apparat zur Zers. der Ameisensäure; zur Synthese des Acetylen; zur Aufschliessung von Silicaten mittelst Phosphorsäure; Geißler'scher Kaliapparat; Apparat zur Hervorbringung constanter Temperaturen; Analysenwagen; Colorimeter; Apparat zur Alkoholbestimmung; zur Aetherextraction 903; Glycerinbäder; Tiegel, Röhren u. s. w. aus Holzkohle; Schwefelwasserstoffapparat; Glimmerbrille; Abzugskasten; Gasometer; Aspiratoren; Apparat zum Verdampfen bei niederer Temperatur; Endiometerträger; Filtrirapparat 904; Lampenvorrichtung zum Erhitzen der Tiegel; Glaspincette 905.  
**Aquacreptit**, Zus. 1008.



- Arbeit, chemische und Molecularansiehung 7; innere, bei Ausdehnung von Gasen 14; Arbeitsleistung bei Bild. und Zers. von Verbb. 162.
- Argemone mexicana, Bestandtheile 818.
- Aronswurzel, Bestandtheile 811.
- Arragonit: Ausdehnung 53.
- Arsen, sp. W. 68; Brechungsvermögen 117; Untersch. von Antimon 881.
- Arsenige Säure, Vork. und Eigenschaften der prismatischen 230.
- Arsenkobalteisen, Zus. 995.
- Arsens. Ammoniak, Wärmeleitung 58; Darst. 231.
- Arsens. Baryt 232.
- Arsens. Bleioxyd 284.
- Arsens. Cadmiumoxyd 284.
- Arsens. Kali, Wärmeleitung 58.
- Arsens. Kalk 233.
- Arsens. Kupferoxyd 284.
- Arsens. Natron, übersättigte Lösungen 43; Zus. 231.
- Arsens. Strontian 233.
- Arsens. Wismuthoxyd 235.
- Arsens. Zinkoxyd 234.
- Arsenwasserstoff, Verh. zu Jod 235.
- Asparagin, Verh. zu übermangans. Kali 296.
- Atome, Rotation 6; Umlagerung im Molecul 289.
- Atractylsäure, Vork. und Eigenschaften 798.
- Atractyls. Baryt 798.
- Atractyls. Kali 798.
- Atropensäure, Verh. und Const. 565.
- Atropin, Spaltungsproducte 565.
- Attakolith, Zus. 1015.
- Augelith, Zus. 1015.
- Augit, Ausdehnung 54; Kryst. 1008.
- Azobenzid, Verh. 739.
- Azobenzoesäure ( $\beta$ ) 550.
- Azoxybenzid, Verh. 740.
- Azurit, Ausdehnung 54.
- Banksia serrata, Gerbsäuregehalt 807.
- Barytbleichsteine, Darst. 199.
- Barytobölestin 1018.
- Baryum, Brechungsvermögen 118, 120; Spectrum 128.
- Baryumdoppelcyanide 813.
- Baryumplatincyänür 813.
- Basalte, Best. des Magneteisens 848.
- Baumwolle, Bestandtheile 980; Bleichen der Gewebe 983.
- Beleuchtung, Anw. von Magnesia- und Zirkonerdestiften bei Knallgasbeleuchtung 978; submarine Lampen 979.
- Benylen 336.
- Benzanilid, Verh. zu Oenanthol 629.
- Benzosäharz, neue Säure 550.
- Benzoesäure, Verh. zu übermangans. Kali 294; Electrolyse 409; Bild. aus Benzol 546; Darst. 549; Bild. aus Anthranilsäure 555; Bild. aus Sulfobenzolsäure 641.
- Benzoes. Aethyl, Verhalten zu Brom 417, zu Natrium 509, zu Aethernatron 513.
- Benzoes. Phenyl, Verh. zu  $\text{SO}_2$  603.
- Benzoes. Styrol 378.
- Benzol, Ausdehnung und Zusammenrückung gesättigter Dämpfe 13; Verh. zu Schwefelsäureanhydrid 152; Verh. zu Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff 291; Bild. 333; Chlorsubstitutionsproducte und Additionsproducte 342; Const. 491; Oxydationsproducte 546.
- Benzolsulfos. Natron, Verh. 598.
- Benzoylbisulfid 581.
- Benzoylharnstoff, Bild. 690.
- Benzoylsäthions. Baryt 607.
- Benzoylsäthions. Kali 607.
- Benzoylparaphenolsulfosäure 603.
- Benzoylparaphenolsulfos. Baryt 605.
- Benzoylparaphenolsulfos. Blei 605.
- Benzoylparaphenolsulfos. Kali 605.
- Benzoylparaphenolsulfos. Kalk 605.
- Benzoylparaphenolsulfos. Kupfer 605.
- Benzoylparaphenolsulfos. Magnesia 605.
- Benzoylparaphenolsulfos. Silber 605.
- Benzoylsulfanilsäure 737.
- Benzoylsulfanils. Baryt 739.
- Benzoylsulfanils. Blei 739.
- Benzoylsulfanils. Kali 738.
- Benzoylsulfanils. Kalk 738.
- Benzoylsulfanils. Kupfer 739.
- Benzoylsulfanils. Magnesia 738.
- Benzoylsulfanils. Silber 739.
- Benzoylsulfid 579.
- Benzylchlorid, Verh. zu schweflgs. Natron 609.
- Benzylsalicylsäure 486.
- Benzylsalicyls. Ammoniak 486.
- Benzylsalicyls. Blei 486.
- Benzylsalicyls. Kupfer 486.
- Benzylsalicyls. Quecksilber 486.
- Benzylsalicyls. Silber 486.
- Benzylsalicylwasserstoff 485.
- Benzylsenföl 659.

- Benzylsulfosäure 609.  
 Benzylsulfos. Ammoniak 609.  
 Benzylsulfos. Baryt 609.  
 Benzylsulfos. Blei 609.  
 Benzylsulfos. Kali 609.  
 Benzylsulfos. Kalk 609.  
 Benzylsulfos. Silber 609.  
 Bergkrystall von Carrara 1001.  
 Berlinerblau, lösliches 987.  
 Berlinith, Zus. 1015.  
 Bernsteinsäure, Verh. zu übermangans. Kali 295; Bild. 321, 324; Electrolyse 409; Bild. aus Isocyanpropionsäure 518, aus Malein- und Fumarsäure 520; Bild. aus Aethylidenchlorid 534; Umwandl. in Buttersäure 582.  
 Bernsteins. Chinidin 752.  
 Bernsteins. Natron, übersättigte Lösungen 43.  
 Beryll, Ausdehnung 52; Wärmeleitung 59.  
 Beryllerde, Const. 206.  
 Beryllium, Brechungsvermögen 48.  
 Bessemerflamme, Spectrum 122.  
 Bienenwachs, Schmelzp. 792.  
 Bier, Untersuchung 980; Gährung 960.  
 Bilirubin, Darst. und Eigenschaften 826; Vork. 827.  
 Biliverdin, Bild. und Zus. 825, 827.  
 Bittermandelöl, blausäurehaltiges, Verh. zu starken Säuren 624; Verh. zu Amiden 629.  
 Bitterspath, Pseudom. nach Kalkspath 1020.  
 Bixa orellana, Asche der Samen 815.  
 Blähungsgase, Zus. 831.  
 Blastophenylpropionsäure 565.  
 Blastophenylpropions. Silber 566.  
 Blei, Capillaritätsconstante 20; Brechungsvermögen 118, 120; Oxydation im Kreise des galvanischen Stroms 193; Verh. einer Legirung mit Platin an der Luft 272.  
 Bleiglanz, Ausdehnung 51.  
 Bleivitriol, Pseudom. nach Bleiglanz 1020.  
 Blende, Pseudom. nach Bleiglanz 1020.  
 Blut, Verh. des Bluts bei Blausäurevergiftung 834; Nachweis von Blutflecken 900.  
 Blut, arterielles, Verh. zu salpetrigs. Salzen 828.  
 Blutfarbstoff, Zus. 821; Verh. zu Acetylen 822.  
 Bodenanalyse 848.  
 Bodenkunde, Bild. der salpetrigen Säure 176; Absorption von Gasen 946; Absorption von Salzlösungen 947; Phosphorsäuregehalt im Sandboden 947.  
 Borneol 498.  
 Borneoläthyläther 497.  
 Borneolnatrium 497.  
 Borsäure, Capillaritätsconstante 21; Verh. der Lösung gegen den electrischen Strom 145.  
 Bors. Natron, Capillaritätsconstante 20; übersättigte Lösungen 43; Verh. zu Nitroprussidnatrium bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff 160; optische Eigenschaften 196; Darst. 932.  
 Brachychiton populineum, Gerbsäuregehalt 807.  
 Brasilienholz, Absorptionsspectrum 130.  
 Brauneisenstein, Pseudom. nach Zinkspath 1020.  
 Braunstein, barythaltiger, Zus. 1003.  
 Brechungsexponent, Bezieh. zur Dichte 111.  
 Brechungsvermögen 116, 118.  
 Brennstoffe: Holz 967; Torf 968; Kohlen 968; Petroleum u. s. w. 972; Analyse der Brennstoffe aus Kohlenklein und Theer 973.  
 Brenztraubensäure, Verh. 530.  
 Brod, Bereitung 952.  
 Brom, Capillaritätsconstante 21; Verh. zu Schwefligsäureanhydrid 152; Nachweis neben Chlor 862, neben Chlor und Jod 863.  
 Bromacetylnbenzol 570.  
 Bromäthylallyl 446.  
 Bromallyl 451.  
 Bromalphatoluylsäure, Bild. 560.  
 Bromamidobenzoësäure ( $\alpha$  und  $\beta$ ) 553.  
 Bromamidobenzoës. ( $\alpha$ ) Kupfer 553.  
 Bromantracen 398.  
 Brombenzoësäure 552.  
 Brombrenztraubensäure, Bild. 580.  
 Bromcaprylen 450.  
 Bromindium 242.  
 Bromkalium, Brechungsvermögen 119.  
 Bromnatrium, Brechungsvermögen 119.  
 Bromnitrobenzoësäure ( $\alpha$  und  $\beta$ ) 552.  
 Bromoxybenzoësäure 551.  
 Bromplatin-Bromammonium 275.  
 Bromplatin-Brombaryum 275.  
 Bromplatin-Bromblei 275.  
 Bromplatin-Bromcalcium 276.  
 Bromplatin-Bromkobalt 276.  
 Bromplatin-Bromkupfer 275.  
 Bromplatin-Brommagnesium 276.

- Bromplatin-Brommangan 276.  
 Bromplatin-Bromnatrium 275.  
 Bromplatin-Bromnickel 275.  
 Bromplatin-Bromstrontium 275.  
 Bromplatin-Bromzink 276.  
 Brompropyl 434.  
 Brompseudocumol 368.  
 Bromsalpetrigs. Bromplatin 274.  
 Bromwasserstoff, Einw. des Lichts 111;  
   Brechungsvermögen 119.  
 Bromwasserstoffs. Bromplatin 274.  
 Bromwasserstoffs. Caprylen 449.  
 Bromwasserstoffs. Styrol 377.  
 Bronchantit, Zus. 1017.  
 Brucin, Verh. zu übermangans. Kali 296.  
 Buchenholztheerkreosot, Zus. 467.  
 Buchweizenmehl, Zus. 953.  
 Butter, Schmelzp. 792.  
 Buttersäure, Dampfspannung 34; Brechungsvermögen 117; Oxydation 412;  
   Bild. aus Bernsteinsäure 532; Nachweis im Glycerin 885.  
 Buttersäure und Baldriansäure, Verh. bei partieller Sättigung 520.  
 Buttersäurecumarin 489.  
 Butters. Aethyl, Verh. zu Natrium 509.  
 Butylalkohol, Bild. 431; Vork. 434;  
   Darst. aus Isopropylalkohol 436; Darst. aus Aethylchloräther 439.  
 Butylen 441.  
 Butylwasserstoff, Vork. und Eigenschaften 329.  
 Butyrocumarsäure 489.  
 Butyrocumars. Natron 489.  
 Butyrocumars. Silber 489.  
 Butyrosalicylwasserstoff 488.  
 Cacaobutter, Schmelzp. 792.  
 Cadmium, Capillaritätsconstante 20.  
 Caffeïn, Verh. zu übermangans. Kali 296.  
 Calaverit, Zus. 1000.  
 Calcit, Brechungsvermögen 116.  
 Calcium, Brechungsvermögen 118, 120.  
 Calomel vgl. Chlorquecksilber  $Hg_2Cl$ .  
 Calorimeter, neues 63.  
 Calycanthus floridus, Glucosid desselben 806.  
 Campecheholz, Absorptionsspectrum 130.  
 Camphenhydrür 378.  
 Campher, Absorption des Dampfes durch Kohle 47; Verh. 496.  
 Camphernatrium 497.  
 Camphersäure, Verh. 495; Electrolyse 570.  
 Camphocarbonsäure 498.  
 Cantharidin, Nachweis 893.  
 Caoutchouc von Gabon, Bestandtheile 771.  
 Capillarität, Capillaritätsconstanten fester und geschmolzener Körper 16; Capillarität von Salzlösungen bei verschiedener Concentration 22.  
 Capronalkohol, Bild. 431.  
 Capronsäure, Brechungsvermögen 117; Bild. 321, 429, 522.  
 Caprylalkohol 447.  
 Caprylamid 624.  
 Capryleyanid 634.  
 Caprylenhydrat 448.  
 Caprylonitril 634.  
 Capsicum annuum, Bestandtheile 804.  
 Caragheenschleim, Zus. und Eigenschaften 805.  
 Carbanilidsäureäther 735.  
 Carbonaphtolsäure 572.  
 Carbonaphtols. Blei 573.  
 Carbonaphtols. Kali 573.  
 Carbonaphtols. Kupfer 573.  
 Carbonaphtols. Silber 573.  
 Carbonyldisulfodiäthyl 574.  
 Carbonyldisulfodiamyl 575.  
 Carbonyldisulfodimethyl 575.  
 Carbothiacetonin, Const. 728.  
 Carbothialdin 651; Const. 728.  
 Carnahubawachs, Zus. und Eigenschaften 793.  
 Carvol, Verh. 794.  
 Caseïn, Dialyse 815.  
 Cassia bijuga, Rinde 810.  
 Catechu, Zus. 785.  
 Catechugersäure 786.  
 Catechuretin 786.  
 Catechuretinhydrat 787.  
 Catechusäure 785.  
 Cellulose, Darst. 761.  
 Cement, Zus. 939.  
 Cerium, Atomgewicht 200.  
 Cerotinsäure, Bild. 324; Vork. 793.  
 Cerussit, Pseudom. nach Barytspath 1020.  
 Cespitin, Vork. 402.  
 Chalkolith, Vork. 1014.  
 Chatamit, Zus. 996.  
 Chenocholesäure, Bild. 825.  
 Chenotaurochols. Natron, Vork. und Eigenschaften 824.  
 China de Puerto Cabello, Asche 814.  
 Chinarinde, Prüfung 888.

- Chimidin, Darst. und Eigenschaften 749;  
Verh. zu Ferrocyanalkalium 889.
- Chinin, Verh. zu übermangans. Kali 296.
- Chlor, Dispersion 122; Dichte 171;  
Nachweis neben Jod 859, neben  
Brom 860, neben Brom und Jod 863.
- Chloraceton, Verh. 494.
- Chloracetylchlorid, Darst. 503.
- Chloracetylharnstoff, Verh. 503.
- Chloräthyl, Verh. zu Jodwasserstoff 293;  
Bild. 293; Verh. zu Schwefelsäure-  
anhydrid 415.
- Chloral, Bild. aus Weingeist 482.
- Chlorallylbromid 341.
- Chlorameisenäther, Verh. 498.
- Chlorammonium, Capillarität der Lö-  
sungen 25; Lösl. 36; lat. Verflüchtig-  
ungswärme und Dissociation 71;  
freiwillige Zers. 185.
- Chloramyl, Verh. zu Jodwasserstoff 293;  
Verh. zu Schwefelsäure 340.
- Chloranil, Darst. und Eigenschaften 460.
- Chloranilin 344.
- Chlorbaryum, übersättigte Lösungen 44.
- Chlorbenzoesäure 550.
- Chlorbenzol, Verh. zu Jodwasserstoff  
293; Darst. und Eigenschaften 343,  
357.
- Chlorbenzolschweflige Säure, Verh. 598.
- Chlorbenzotrichlorid 361.
- Chlorbenzylchlorid, Verh. zu schweflgs.  
Natron 609.
- Chlorbenzylsulfos. Baryt 610.
- Chlorbenzylsulfos. Blei 610.
- Chlorbenzylsulfos. Kali 610.
- Chlorblei-Jodblei 859.
- Chlorbromphosphor  $\text{PCl}_2\text{Br}_2$ , Const. 149.
- Chlorbutyl, Verh. zu Jodwasserstoff 293.
- Chlorcadmium-Chlorammonium, Wärme-  
leitung 59.
- Chlorcadmium-Chlorkalium, Wärmelei-  
tung 59.
- Chlorcalcium, Capillaritätsconstante 21.
- Chlorcalcium - Ammoniak, Dissociation  
183.
- Chlorcinnamyl, Verh. zu Bleiäthylmer-  
captid 581.
- Chlordinitrobenzol,  $\alpha$  345.
- Chlordinitrobenzol,  $\beta$  346.
- Chlordithiobenzoësäure 584.
- Chlordithiobenzoës. Blei 584.
- Chlordithiobenzoës. Kali 584.
- Chlordithiobenzoës. Quecksilber 584.
- Chlor Eisen (Eisenchlorid), basisches,  
Darst. und Eigenschaften 261.
- Chloressigsäure, Verh. zu Schwefelsäure  
340.
- Chloressigs. Aethyl, Verh. zu alkohol.  
Ammoniak 696.
- Chlorhydroanil, Darst. und Eigenschaf-  
ten 462.
- Chloride, organische, Verh. zu Schwe-  
felsäure 340.
- Chlorindium-Chlorammonium 243.
- Chlorindium-Chlorkalium 243.
- Chlorindium-Chlorlithium 244.
- Chlorisopropyl, Darst. 436.
- Chlorjodäthylen, Verh. 451.
- Chlorjodplatin, Bild. und Eigenschaften  
272.
- Chlorkalium, Capillaritätsconstante 21;  
Lösl. 36; Brechungsvermögen 119;  
Gewinnung 929.
- Chlorkobalt (Kobaltchlorür), krystalli-  
sirter, Zus. 264.
- Chlorkohlenoxyd, Bild. 174; Darst.  
175.
- Chlorkohlenstoff (Kohlenstoffperchlorid),  
Absorption des Dampfes durch Kohle  
48.
- Chlorkohlenstoff (Vierfach-), Verh. zu  
schweflgs. Alkalien 586.
- Chlorkupfer - Chlorammonium, Wärme-  
leitung 58.
- Chlorlithium, Capillaritätsconstante 21.
- Chlormagnesium, Dichte der Lösungen  
29.
- Chlormagnesium-Ammoniak, Dissociation  
183.
- Chlormethyl, Verh. zu Schwefelsäure  
340.
- Chlormethyloisäthionsäure, Bild. 595.
- Chlormethyloisäthions. Baryt 595.
- Chlormethyloisäthions. Blei 595.
- Chlormethyloisäthions. Kalk 595.
- Chlormethyloisäthions. Natron 595.
- Chlormethyloisäthions. Silber 595.
- Chlormethylsulfos. Kali, Bild. 586.
- Chlornaphtochinonsulfos. Kali 390.
- Chlornatrium, Capillaritätsconstante 21;  
Wärmeleitung der Lösung 55; Bre-  
chungsvermögen 119.
- Chlornitrobenzol,  $\alpha$ , 343.
- Chlornitrobenzol,  $\beta$ , 344.
- Chlornitrobenzolsulfosäure 344.
- Chlorobenzil, Verh. 483.
- Chlorobenzol 360; Verh. zu schweflgs.  
Natron 610.
- Chloroform, Ausdehnung und Zusam-  
mendrückung des gesättigten Dampfes

- 18; Verb. zu Schweflige Säureanhydrid 152; Verb. zu Jodwasserstoff 293; freiwillige Zers. 327; Verb. zu schwefl. Alkalien 586; Nachweis 884.
- Chlorophyll, Eigenschaften 789.
- Chloroxynaphtalinsäure 476.
- Chloroxynaphtalins. Baryt 476.
- Chloroxynaphtalins. Kalk 476.
- Chlorparaoxybenzoesäure 566.
- Chlorphenol, Bild. 742.
- Chlorphosphor  $\text{PCl}_5$ , Const. 149.
- Chlorplatin ( $\text{PtCl}_2$ ) - Ammoniak, neue Reihe von Doppelsalzen,  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{NH}_4\text{R}$  (Silbersalz, Kupfersalz, Nickelsalz, Cadmiumsalz, Zinksalz) 278.
- Chlorplatin - Chlorbaryum 273.
- Chlorplatin - Chlorblei 273.
- Chlorplatin - Chlorcadmium 274.
- Chlorplatin - Chlorcalcium 273.
- Chlorplatin - Chloreisen 274.
- Chlorplatin - Chlorkobalt 274.
- Chlorplatin - Chlorkupfer 274.
- Chlorplatin - Chlormagnesium 274.
- Chlorplatin - Chlormangan 274.
- Chlorplatin - Chlornickel 274.
- Chlorplatin - Chlorzink 274.
- Chlorpropionsäure, Darst. und Eigenschaften 517.
- Chlorpropyl, Darst. 436.
- Chlorpropylen, Darst. und Eigenschaften 838.
- Chlorquecksilber  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , Wärmeleitung 58; lat. Verflüchtigungswärme 73; Verb. in der Hitze 270.
- Chlorquecksilber-Ammoniak ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ ), Dissociation 183.
- Chlorquecksilber  $\text{HgCl}_2$ , lat. Verflüchtigungswärme 73.
- Chlorschwefel, Verb. zu Cyansilber 313.
- Chlorschwefelsäureäther 415.
- Chlorsilber, Capillaritätsconstante 21; Chlorsilberkette 95, 96.
- Chlorsilber-Ammoniak, Dissociation 182.
- Chlorsuccinyl, Verb. zu Bleiäthylmercaptid 581.
- Chlorsulfobenzolamid, Verb. 597.
- Chlors. Kali, Erstarren 8; Darst. 929.
- Chlors. Natron, Krystallisation 2.
- Chlorwasserstoff, Einw. des Lichts 111; Brechungsvermögen 119.
- Chlorwasserstoffs. Äthylcarbylamin 644.
- Chlorwasserstoffs. Amidobenzonitril 711, 713.
- Chlorwasserstoffs. Platinchlorid 711, 713.
- Chlorwasserstoffs. Amidodichlorphenol 457.
- Chlorwasserstoffs. Caprylen 450.
- Chlorwasserstoffs. Chinidin 751.
- Chlorwasserstoffs. Chinidin-Platinchlorid 751.
- Chlorwasserstoffs. Chlorplatin, Zns. 273.
- Chlorwasserstoffs. Diamidobenzol 743.
- Chlorwasserstoffs. Diazophenol 741.
- Chlorwasserstoffs. Dichloranilin 735.
- Chlorwasserstoffs. Diglycolamidsäureamid 696.
- Chlorwasserstoffs. Diglycolamidsäureamid-Goldchlorid 697.
- Chlorwasserstoffs. Diglycolamidsäureamid-Platinchlorid 697.
- Chlorwasserstoffs. Dimethylamin-Platinchlorid 699.
- Chlorwasserstoffs. Glycocolamid 697.
- Chlorwasserstoffs. Glycocolamid - Goldchlorid 697.
- Chlorwasserstoffs. Glycocolamid - Platinchlorid 697.
- Chlorwasserstoffs. Hydracetamid 716.
- Chlorwasserstoffs. Hydracetamid - Platinchlorid 716.
- Chlorwasserstoffs. Isopropylamin 649.
- Chlorwasserstoffs. Isopropylamin - Platinchlorid 649.
- Chlorwasserstoffs. Lecithin 732.
- Chlorwasserstoffs. Lecithin - Platinchlorid 731.
- Chlorwasserstoffs. Menaphtylamin 640.
- Chlorwasserstoffs. Menaphtylamin-Platinchlorid 640.
- Chlorwasserstoffs. Mercurialin 755.
- Chlorwasserstoffs. Mercurialin-Platinchlorid 754.
- Chlorwasserstoffs. Nitroamidopseudocumol 367.
- Chlorwasserstoffs. Oenanthothialdin 724.
- Chlorwasserstoffs. Orthodiazophenol 741.
- Chlorwasserstoffs. Oxypentaldin - Platinchlorid 720.
- Chlorwasserstoffs. Oxytetraldin - Platinchlorid 719.
- Chlorwasserstoffs. Oxytrialdin 717.
- Chlorwasserstoffs. Oxytrialdin-Platinchlorid 717.
- Chlorwasserstoffs. Pseudotoluidin 745.
- Chlorwasserstoffs. Terpentingöl (Monochlorhydrat), Verb. zu Schwefelsäure 840.
- Chlorzink (Lösung), Beziehung zwischen Brechungsexponent und Dichte 114.
- Chlorzink-Ammoniak, Dissociation 183; Darst. 289.

- Chlorzinn (Zinnchlorid) - Amylalkoholat 445.  
 Chlorzinn (Zinnchlorid) - Chlorkobalt, Krystallf. 276.  
 Chlorzinn (Zinnchlorid) - Chlormagnesium, Krystallf. 276.  
 Chlorzinn (Zinnchlorid) - Chlormangan, Krystallf. 276.  
 Chlorzinn (Zinnchlorid) - Chlornickel, Krystallf. 276.  
 Cholepyrrhin, Zus. und Verh. 825.  
 Cholin, Darst. 729.  
 Cholophain, Zus. 826.  
 Chondrin, Verh. 820.  
 Chrom, Darst. und sp. Gew. 220; Erk. 877; Best. 877.  
 Chromacetonitrat 501.  
 Chromacichlorid, Eigenschaften 226.  
 Chromeisenstein, Zus. 1003.  
 Chromgrün, Darst. 993.  
 Chromocyankalium 308.  
 Chromometrie der Oberflächenfarben 106.  
 Chrompicotit, Zus. 1003.  
 Chroms. Indiumoxyd 243.  
 Chroms. Kali, neutrales, Lösl. 86.  
 Chroms. Kali, saures, Verh. gesättigter Lösungen 44; Brechungsvermögen 119; Verh. zu Carboisäure und Wasserstoffperoxyd 147.  
 Chroms. Natron, saures, Brechungsvermögen 119.  
 Chrysamminsäure, Const. 480.  
 Chrysoberyll, Kryst. 1002.  
 Chrysogen, Verh. bei Insolation 404.  
 Chrysophansäure, Const. 480; Vork. 810.  
 Cicuta virosa, Zus. der Wurzel 794.  
 Cicuten, Vork. und Eigenschaften 794.  
 Cinchonidin, Darst. und Eigenschaften 752.  
 Cinchonin, Verh. zu übermangans. Kali 296.  
 Citracetsäure, Bild. 508.  
 Citracons. Kalk 534.  
 Citradibrombrenzweinsäure, Verh. zu Jodkalium 292.  
 Citronsäure, übersättigte Lösungen 44; Doppelsalze 586; Verh. zu Uebermangansäure 887.  
 Citrons. Baryt 540.  
 Citrons. Cadmium 541.  
 Citrons. Chinoidin 753.  
 Citrons. Kalk 589.  
 Citrons. Kupfer 541.  
 Citrons. Magnesia 541.  
 Citrons. Mangan 542.  
 Citrons. Natron 539.  
 Citrons. Silber, Verh. 542.  
 Citrons. Strontian 540.  
 Citrons. Zink 541.  
 Coaks, Anw. bei electrischen Ketten 100.  
 Cocosöl, Schmelzp. 792.  
 Codein, Verh. zu übermangans. Kali 296.  
 Codeinmethyljodid, physiologische Wirkungen 757.  
 Cölestin, Vork. 1018.  
 Cohäsion, Zusammenhang bei Flüssigkeiten mit Molecularvolum und Dampfdichte 12.  
 Columbite, Zus. 216 (von Bodenmais Zus. 218, Haddam 218, Grönland 219).  
 Conchinin 749.  
 Conglutin, Vork. und Eigenschaften 817.  
 Copaivabalsam, Zus. und Eigenschaften 795.  
 Coprolithe, Zus. 1024.  
 Cornwallit, Zus. 1016.  
 Corpus luteum, Farbstoff 828.  
 Corticinsäure 806.  
 Cosalit, Zus. 999.  
 Cumarin, Const. 489.  
 Cumarsäure, Const. 489.  
 Cumol, Verh. zu Pikrinsäure 401.  
 Cumole 365, 373.  
 Cumolsulfosäuren 612.  
 Cumolsulfos. Ammoniak 612, 614.  
 Cumolsulfos. Baryt 613, 614.  
 Cumolsulfos. Blei 613.  
 Cumolsulfos. Kali 612.  
 Cumolsulfos. Kalk 612.  
 Cumolsulfos. Kupfer 613, 614.  
 Cumolsulfos. Magnesia 613.  
 Cumolsulfos. Silber 614.  
 Cumolsulfos. Strontian 613.  
 Curcumawurzel, Bestandtheile 803.  
 Curcumol, Zus. 803.  
 Cyan, Dispersion 122; Spectrum 128; Umwandl. in Paracyan und Rückbildung 297; Umwandl. in Oxamid 300; Nachweis neben Chlor 864.  
 Cyanäthyl, Bild. 426; Eigenschaften 631.  
 Cyanindium-Cyankalium 244.  
 Cyanit, Zus. 1015; Pseudom. nach Damourit 1008.  
 Cyankalium, Brechungsvermögen 119; Verh. zu Chlorameisenäther 499.  
 Cyanmethyl 630.

- Cyannaphtalin, Bild. 642.  
 Cyannaphtyl 634.  
 Cyanphenyl, Bild. 641.  
 Cyanplatinmagnesium, Wärmeleitung 58.  
 Cyanquecksilber, Darst. 813.  
 Cyansäure, physikalische Eigenschaften 814.  
 Cyans. Methyl, Bild. 645.  
 Cyansilber, Verh. zu Chlorschwefel 813.  
 Cyanurs. Methyl-Formamid, Bild. 646.  
 Cyanurs. Methyl-Diformamid, Bild. 646.  
 Cyanwasserstoff, Bild. aus Acetylen und Stickstoff 800; Bild. 324; Verwandlung in Methylamin 680; Verh. des Bluts bei Vergiftung damit, und Nachweis 884; Nachweis 865.  
 Cynanchum monspeliacum, Milchsaff 807.  
  
 Dämpfe, gesättigte, Ausdehnung und Zusammendrückung 12; Absorption durch Kohle 47.  
 Dambolschwefelsäure 773.  
 Dambolschwefels. Baryt 773.  
 Dambolschwefels. Blei 773.  
 Dambonit, Vork. und Eigenschaften 771.  
 Damböse, Bild. und Eigenschaften 772.  
 Damourit, Zus. 1008, 1009.  
 Dampfdichte, Zusammenhang bei Flüssigkeiten mit Molecularvolum und Cohäsion 12; Veränderlichkeit derselben in der Nähe des Siedep. 30; Best. derselben 30, 33.  
 Dampfspannung homologer Verbb. 32.  
 Dekacrylsäure 805.  
 Desoxybenzoin, Bild. 483.  
 Dextrin, Vork. 763.  
 Diacetamid, Bild. 632.  
 Diacetoehromsäureanhydrid 502.  
 Diacetojodolchlorhydrin 503.  
 Diacetylirhamnetin 775.  
 Diacetylzuckersäureanhydrid 544.  
 Diäthylglycoollkupfer 694.  
 Diäthylphosphorigsäurechlorid 420.  
 Diäthylphosphorsäurechlorid 420.  
 Diäthylsulfocarbamid 654.  
 Diallylidendioxyallylamin 722.  
 Diamant, Brechungsvermögen 117.  
 Diamyl, Oxydation 821.  
 Diamylamin, Verh. zu übermangans. Kali 296.  
 Diamylen, Oxydation 834.  
 Diathermansie des Sylvins 79.  
 Diazodinitrophenol, Bild. 742.  
 Dibenzylendiphenamid 629.  
 Dibensylenharnstoff 628.  
 Dibromanthracen 393.  
 Dibrombernsteinsäure, Verh. zu Jodkalium 292.  
 Dibrombrenztraubensäure, Bild. 531.  
 Dibromchlorallyl 340.  
 Dibromdimilchsäure, Bild. 530.  
 Dibrommilchsäure, Bild. 530.  
 Dibromoxybenzoesäure 551.  
 Dichloracetal, Verh. zu Zinkäthyl 481.  
 Dichloraceton, Bild. 492; Derivate 493.  
 Dichloraldehyd 480.  
 Dichloramylchlorid 334.  
 Dichloramyliden 333.  
 Dichloranilin 848, 735.  
 Dichlorazoxybenzol, Red. 741.  
 Dichlorbenzol 347, 357.  
 Dichlorbenzolhexachlorid 356.  
 Dichlorbenzolsulfosäure 358.  
 Dichlorbenzolsulfos. Ammoniak 359.  
 Dichlorbenzolsulfos. Baryt 359.  
 Dichlorbenzolsulfos. Blei 359.  
 Dichlorbenzolsulfos. Kali 359.  
 Dichlorbenzolsulfos. Magnesia 359.  
 Dichlorbenzolsulfos. Natron 359.  
 Dichlorbenzolsulfos. Silber 359.  
 Dichlorbenzotrichlorid 362.  
 Dichlorbittermandelölchlorid 361.  
 Dichlordiacetoxynaphtalin 474.  
 Dichlordinitrobenzol,  $\alpha$  348.  
 Dichlordinitrobenzol,  $\beta$  348.  
 Dichlordioxynaphtalin 473.  
 Dichlorhydrazobenzid, Bild. 741.  
 Dichlorhydrin, Verh. zu Jodkalium 292.  
 Dichlormethylen 327.  
 Dichlormethylsulfos. Kali, Bild. 586.  
 Dichlornaphtalin 388.  
 Dichlornaphtochinon 472.  
 Dichlornitranilin 848.  
 Dichlornitrobenzol 547.  
 Dichloroxymethylschweflige Säure 589.  
 Dichloroxymethylschweflign. Baryt 590.  
 Dichloroxymethylschweflign. Blei 590.  
 Dichloroxymethylschweflign. Kali 589.  
 Dichlorphenol 456.  
 Dichlorphenoläthyl 456.  
 Dichlorphenolammonium 456.  
 Dichlorphenolblei 456.  
 Dichlorphenolkalium 456.  
 Dichlorphenolsilber 456.  
 Dichlorphenolsulfosäure 603.  
 Dichlorphenolsulfos. Baryt 603.  
 Dichlorphenolsulfos. Kali 603.  
 Dichlortoluchinon 466.  
 Dichlortoluol 360.

- Dichte, Beziehungen zwischen Brechungs-  
 exponenten und Dichte 111.  
 Diffusion von Lösungen 39; Diffusion  
 und Endosmose 41.  
 Diglycolamidsäure, Darst. 694.  
 Diglycolamidsäurediamid 697.  
 Diglycolamids. Silber, Verh. zu Jod-  
 äthyl 694.  
 Diglycolsäure, Const. 528.  
 Diglycolsäureäthyl, Bild. 528.  
 Dijodmethylen (Methylendijodid), Bild.  
 293.  
 Dijodparaoxybenzoesäure 556.  
 Dijodparaoxybenzoes. Baryt 558.  
 Dijodparaoxybenzoes. Blei 558.  
 Dijodparaoxybenzoes. Kalk 558.  
 Dijodparaoxybenzoes. Natron 557.  
 Dijodparaoxybenzoes. Silber 558.  
 Diisopropylamin 682.  
 Dimethyl, Umwandl. in Aethylchlorid  
 328.  
 Dimethylbenzol 360.  
 Dimethyltoluol 872.  
 Dimilchs. Aethyl 528.  
 Dinitroamidopseudocumol 367.  
 Dinitrophenylsäure, Verh. zu Wasser-  
 stoff 743.  
 Dioxybenzoesäure 581.  
 Dioxynaphtalinsäure 384.  
 Dioxynaphtalinsäurechlorid 387.  
 Dioxynaphtalins. Aethyl 387.  
 Dioxynaphtalins. Ammoniak 386.  
 Dioxynaphtalins. Ammoniak-Baryt 386.  
 Dioxynaphtalins. Ammoniak-Kalk 386.  
 Dioxynaphtalins. Ammoniak-Kupfer 386.  
 Dioxynaphtalins. Baryt 385.  
 Dioxynaphtalins. Blei 386.  
 Dioxynaphtalins. Kali 385.  
 Dioxynaphtalins. Kupfer 386.  
 Dioxyretisten, Verh. zu Salpetersäure  
 407.  
 Diphenylharnstoff, Verh. zu Oenanthol  
 629; Bild. 736.  
 Diphenyltartramid, Verh. zu überman-  
 gans. Kali 296.  
 Diplatincarbonyltetrachlorid, Bild. und  
 Eigenschaften 277.  
 Diquintendiphenamin, Bild. 727.  
 Diseptendiphenamin, Bild. 629, 726.  
 Diseptenoxysulfid 628; Bild. 725.  
 Disiliciumhexäthyläther, Bild. 209.  
 Dispersion des Sylvins 121, von mit  
 Wasser gemischter Schwefelsäure 121,  
 von Gasen 122.  
 Dissociation: lat. Verdüchtigungswärme  
 und Dissociation des Salmiaks 71;  
 Dissociationscurve 73; Dissociation  
 der Untersalpetersäure 73, 177; Flam-  
 mentemperatur und Dissociation 75;  
 Dissociation wasserhaltiger Salze 75.  
 Disulfocarbonilid, Verh. zu Aldehyden  
 628.  
 Dithiobenzoësäure 582.  
 Dithiobenzoës. Ammoniak 583.  
 Dithiobenzoës. Blei 583.  
 Dithiobenzoës. Kali 583.  
 Dithiobenzoës. Quecksilber 584.  
 Dithiobenzoës. Silber 584.  
 Dünger, Bereitung 948; Düngungsver-  
 suche 949.  
 Dynamit, Darst. 937.  
 Edelsteine, künstliche, Darst. 943.  
 Eidotter, Stärkmehlgelhalt 829.  
 Eisen: Capillaritätsconstante 17; Polar-  
 magnetismus einer Schwefel- und einer  
 Sauerstoffverbindung desselben 104;  
 Darst. von schwefelfreiem Eisen 257;  
 Analyse des Roheisens 851; Best. des  
 Mangans 872; Puddelung 912, 914;  
 Ueberführung in Stabeisen und Stahl  
 913; Entziehung des Schwefels und  
 Phosphors 914; Darst. von Gußstahl  
 915; Amalgamirung 918; galvanische  
 Fällung 920.  
 Eisenerze: Benutzung der Gichtgase  
 911; Hochofenflugsstaub 911; Verh.  
 der Eisenerze beim Schmelzen mit  
 Fluorcalcium und Kalk 912; Analyse  
 851; Best. des Mangans 872; Analyse  
 und Verh. titanhaltiger Eisenerze 911.  
 Eisenglanz, Krystallf. 1001.  
 Eisenkies, thalliumhaltiger 999.  
 Eisennickelsulfuret, Zus. 999.  
 Eisenoxyd, Verh. der alkalischen Lö-  
 sung beim Erhitzen 259; Best. 885.  
 Eisenoxydhydrat, Grund der Schwer-  
 löslichkeit 258.  
 Eisenoxydsaccharat, Darst. 259.  
 Eisenoxyhydrat 258.  
 Eiweiß, Zers. durch Schwefelsäure und  
 Alkohol 820; Erk. 827; Best. 898.  
 Electricität: Electrocapillarwirkungen 82;  
 Bild. von Oxyden, Oxydhydraten,  
 Silicaten, Aluminaten durch electro-  
 capillare Diffusionserscheinungen 87;  
 galvanischer Widerstand von Flüssig-  
 keiten 91; electrolytisches Gesetz 91;  
 Wärmevergänge bei der Electrolyse  
 91, 93; Einfluß der Temperatur auf  
 die Electrolyse 93; Zers. in electri-



- schen Flammenbogen 94; Chlorsilberkette 95, 96; Amalgamiren der Zinkcylinder 97; abgeänderte Daniellsche Kette 97, 98; verbesserte Grove'sche Kette 98, 99; abgeänderte Meidinger'sche Kette 99; neue electrische Kette 100; Anw. von Coaks bei electrischen Ketten 100; neue Erregungsflüssigkeit 100; neues Voltameter und Voltastat 101; Thermo-Rheometer 101; Rolle des Wassers bei der Electrolyse 145; Oxydation einiger Metalle im Kreise des galvanischen Stroms 192.
- Ellagsäure, Bild. 559.
- Enargit, Zus. 998.
- Endosmose und Diffusion 41.
- Epichlorhydrin, Verh. 454.
- Epidot, Ausdehnung 54.
- Epiphanit, Zus. 1009.
- Erdkohalt, Zus. 995.
- Essig, Best. des Essiggehalts 835; Darst. 964.
- Essigsäure, Veränderlichkeit der Dampfdr. in der Nähe des Siedep. 30; Dampfspannung 84; Brechungsvermögen 119; Bild. 481; electrolytische Oxydation zu Oxalsäure 508.
- Essigsäure-Anhydrid, Brechungsvermög. 117; Reduction zu Aethylalkohol 418.
- Essigsäure-Jod 503.
- Essigs. Aethyl, Brechungsvermögen 117; Verh. zu Brom 417, zu Natrium 509, zu Aethernatron 512.
- Essigs. Aethylallyl 446.
- Essigs. Amyl, Verh. zu Natrium 509.
- Essigs. Benzoläther 860.
- Essigs. Blei, Dichte der Lösungen 29; übersättigte Lösungen 43.
- Essigs. Borneoläther 497.
- Essigs. Butyl, Siedep. 484.
- Essigs. Butylen 442.
- Essigs. Caprylen 449.
- Essigs. Chinidin 752.
- Essigs. Hexyl 836.
- Essigs. Indiumoxyd 243.
- Essigs. Kali, Brechungsvermögen 119.
- Essigs. Kupferoxyd-Kalk, Wärmeleitung 58.
- Essigs. Methyl, Absorption des Dampfes durch Kohle 47; Dampfspannung 500.
- Essigs. Natron, übersättigte Lösungen 41, 43; Brechungsvermögen 119; Verh. zu Nitroprussidnatrium bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff 160.
- Essigs. Propyl, Siedep. 434.
- Essigs. Styrolyl 378.
- Essigs. Zinkoxyd, übersättigte Lösungen 43.
- Eucalyptusarten, Gerbsäuregehalt 807.
- Eugenia Smithii, Gerbsäuregehalt 807.
- Eulyain 806.
- Euphorbium, Zus. 809.
- Euphorbon, Vork. und Eig. 809.
- Färberei: Beizen 985; Verdickungsmittel 986; Türkischrothfärberei 986; Färben mit Theerwasser 986; Grünfärben 986, 987; Lederfärberei 986; Färben von Holz und Horn 987.
- Färbung, Abhängigkeit von der Const. 105.
- Farbholzextracte, Prüfung 992.
- Farbstofflösungen, Absorptionsspectra 129.
- Feldspath, Ausdehnung 54; Berechnung gemischter 1005.
- Ferridcyanalkalium, Verh. zu salpeters. Baryt, salpeters. Magnesia, zu Ammoniak, Kali 302.
- Ferridcyanalkaliummagnesium ( $KMg_2Cy$ ) 302.
- Ferridcyanatrium, Verh. zu Ammoniak 302.
- Ferrocyanammonium, Bild. 302.
- Ferrocyanammoniumnickelammon 305.
- Ferrocyanacadmiumkalium 301.
- Ferrocyandiammoniumnickelammon 305.
- Ferrocyanalkalium, Verh. zu Monochloressigäther 303; Verh. zu ammoniakalischen Nickel- und Kobaltoxydulsalzlösungen 303; Darst. 929.
- Ferrocyanalkaliumsalpeters. Kali-Natron, Wärmeleitung 59.
- Ferrocyanokobalt, Verh. mit Ammoniak 305.
- Ferrocyanokupferkalium ( $Cu_2KCy$ ) 301.
- Ferrocyanatriumkalium ( $Na_2KCy$ ) 301.
- Ferrocyanickel, Verh. mit Ammoniak 303.
- Ferrocyanickelammoniumnickel 305.
- Ferrocyanthallium 253.
- Ferrocyanwasserstoff. Chinidin 752.
- Fetthildung bei Pflanzenfressern 832.
- Fette, Schmelzen und Erstarren derselben 8.
- Filixgerbsäure, Zus. 785.
- Filtration 836.
- Flachs, Büten und Bleichen 981.

- Flammen, Theorie der leuchtenden**  
 Flammen 185.  
**Fleisch, Conservirung** 965; **Fleischbrühe aus Extract** 966.  
**Flüssigkeiten, tropfbare, Zusammen-**  
 drückbarkeit 9; **Beziehungen zwischen**  
**Zus. und Siedep.** 10; **Siedeverzüge**  
 11; **Zusammenhang zwischen Mole-**  
**cularvolum, Cohäsion und Dampf-**  
**dichte** 12; **Zusammenhang zwischen**  
**sp. G. und Zus.** 26; **Wärmeleitung**  
 54, 55; **galvanischer Widerstand** 91,  
 Fluor, Darst. 176.  
**Fluorberyllium-Fluorkalium, Darst.** 205.  
**Fluorberyllium-Fluornatrium, Darst.** 206.  
**Fluorcalcium, Verh. beim Glühen mit**  
**chlors. Kali** 176.  
**Fluoreisen (Eisenfluorid), Verh.** 262.  
**Fluoreisen-Fluorammonium, Zus.** 262.  
**Fluoreisen-Fluorkalium, Zus.** 262.  
**Fluormangan (Manganfluorirfluorid)** 229.  
**Fluornatrium, Darst.** 983.  
**Fluornio-Fluorkalium, Darst. und Re-**  
**duction** 213.  
**Fluorsilicium-Fluorcäsium, Eig. und**  
**Lösl.** 195.  
**Fluorsilicium-Fluorkalium, Eig. und Lösl.**  
 194.  
**Fluorsilicium-Fluornickel, Wärmeleitung**  
 59.  
**Fluortantal-Fluorkalium, Reduction des**  
**Aluminiums** 212; **Zus.** 212.  
**Flussspath, Ausdehnung** 51.  
**Formacetamid, Bild.** 632.  
**Formobenzoylamid** 626.  
**Formobenzoyls. Baryt** 627.  
**Formobenzoyls. Silber** 627.  
**Formonitril, Verh.** 631.  
**Formylharnstoff** 687.  
**Fraxinus excelsior, Bestandtheile der**  
**Blätter** 800.  
**Fucus crispus, Verh. des Schleimes** 805.  
**Fütterungsversuche mit Schafen** 952.  
**Fumarsäure, Bild.** 292; **Verh.** 520.  
**Fumars. Zink** 520.  
  
**Gänsegalle, Zus.** 823.  
**Gallenfarbstoffe** 824.  
**Gallensäuren, Nachweis** 898.  
**Gallus. Baryt, Verh. zu salpeters. Silber**  
 559.  
**Gase : innere Arbeit bei der Ausdeh-**  
**nung** 14; **dynamische Theorie der-**  
**selben** 15; **Absorption durch Kohle** 46; **Wärmeentwicklung durch Aen-**  
**derung der Moleculzahl** 61; **sp. W.**  
**vollkommener Gase** 71; **Dispersion** 120;  
**Flammenspectren kohlenstoffhaltiger**  
**Gase** 128; **Einfluß der Verdünnung**  
**auf die Wirkung von Gasen** 134.  
**Geologie, chemische : Anw. des Mikro-**  
**scops** 1021; **geologische Verhältnisse**  
**des Wittichener Thals** 1022; **Gesteine**  
**der Insel Hochland** 1022; **spitzbergi-**  
**sche Gesteinsarten** 1024; **Verhältnisse**  
**der Goldfelder in Californien** 1025;  
**metallführende Schichten der Thäler**  
**Trompia, Sabbia und Sassina** 1025;  
**Ballagankalksteine** 1027; **Alter der**  
**Sandsteine** 1028; **Zus. von Sandstei-**  
**nen** 1029; **Brennmaterien, Gesteine**  
**und Wasser von Jowa** 1030; **Laven**  
**und Eruptionsgase** 1030.  
**Gerbstoffbestimmung** 887.  
**Gerbstoff der Tannennadeln** 784.  
**Gersdorffit, Zus.** 997.  
**Gerste, Fett** 811.  
**Getreide, Ammoniakentwicklung beim**  
**Keimen** 813; **Trocknen** 953.  
**Glanz kobalt, Vork. und Krystallf.** 997.  
**Glas, Capillaritätsconstante** 21; **Lösl.**  
 208; **Stand der Fabrikation** 943; **Ein-**  
**fluß des Bleigehaltes auf die optischen**  
**Eig.** 942; **Phosphorsäuregehalt** 943;  
**Versilberung** 943; **Vergoldung** 944;  
**Verplatinirung** 945.  
**Glaser, Ersatz für Bleiglasur** 942.  
**Glimmer, Pseudom. nach Zoisit** 1020.  
**Glutaminsäure, Bild.** 820.  
**Glutansäure** 542.  
**Glutans. Blei** 543.  
**Glutans. Kalk** 543.  
**Glutans. Silber** 543.  
**Glycerin, Wärmeleitung** 56; **Beziehung**  
**zwischen Brechungsexponent und**  
**Dichte** 114; **Prüfung auf Zucker und**  
**Dextrin** 896.  
**Glycerindisulfosäure, Bild.** 596.  
**Glycerindisulfos. Baryt** 596.  
**Glycerindisulfos. Blei** 596.  
**Glycerindisulfos. Kali** 596.  
**Glycerindisulfos. Kalk** 596.  
**Glycerindisulfos. Silber** 596.  
**Glycerinsäure** 452.  
**Glycerinsäurealdehyd** 452.  
**Glycerintrisulfosäure, Bild.** 597.  
**Glycerintrisulfos. Baryt** 597.  
**Glycerintrisulfos. Kali** 597.  
**Glycocoll, Darst.** 694; **Verh. der Gly-**  
**cocollverbh. zu Jodäthyl** 693.

- Glycocollamid 697.  
 Glycocyamin, Const. 683.  
 Glycolmonoehlorhydrin, Verh. zu Schwefelsäure 340.  
 Glycolsäure, Reduction 533.  
 Glyoxylsäure, Darst. und Eig. 524.  
 Glyoxylsäureanhydrid 526.  
 Glyoxyls. Aethyl 527.  
 Glyoxyls. Ammoniak 527.  
 Glyoxyls. Anilin 525.  
 Glyoxyls. Kalk 525.  
 Glyoxyls. Silber 525.  
 Gneiss, Zus. 1029.  
 Gold, Capillaritätsconstante 17, 20; Erk. 881; Entschwefelung 906; Affinirung 906; Vergoldung 919; Vork. 995; natürliche Legirungen mit Silber 994.  
 Granat, Eisenthongranat 1013.  
 Granatin, Vork. und Zus. 1026.  
 Granit, Zus. 995; Verh. zu Wasser 1021.  
 Greenovit, Krystallf. 1012.  
 Grénat soluble 992.  
 Guajacol, Bild. 466.  
 Guanidin, Bild. aus Chlorpikrin 683; Salze 684; Einwirkung von Anilin und Toluidin 684; Bild. von Chlorcyan und Ammoniak 685.  
 Guano, Bestandtheile 948.  
 Gummi, Oxydation durch übermangans. Kali 294.  
 Gyps, Ausdehnung 53, 54; chemische und thermische Axen 60; Vork. 1018.  
 Hämatit, Wärmeleitung 59.  
 Hämatolutein 828.  
 Häminkrystalle, Darst. 821.  
 Hämoglobin, Best. 822.  
 Härte, Beziehungen zu spec. Volum und Krystallgestalt 3.  
 Hammeltalg, Schmelzp. 792.  
 Harmotom, Krystallf. 1006.  
 Harn, Verh. zu phenyls. Ammoniak 829; Best. des Stickstoffgehaltes 899.  
 Harnfarbstoffe 828.  
 Harnsäure, Verh. zu übermangans. Kali 296, zu Jodwasserstoff 701; Const. 702; Verh. zu concentrirter Schwefelsäure 703; Best. im Harn 900.  
 Harnstoff, Wärmeleitung 58; Verh. zu übermangans. Kali 294, 295; Verh. zu Chlorameisenäther 500; Bereitung aus cyans. Blei 686, aus kohlena. Ammoniak 687; Verh. 687; condensirte Harnstoffe 691; Abscheidung aus Harn 828; Erk. und Best. 899.  
 Harnbildung 813.  
 Harze, Verh. zu Schwefelsäureanhydrid 152.  
 Hauyn, Krystallf. 1008.  
 Hefe, Bestandtheile und Verunreinigungen 964.  
 Heizung 973; Einfluss auf die Zimmerluft 973.  
 Hemidrin, Krystallisation hemidrischer Substanzen 1.  
 Heptachlortoluole 364.  
 Hessit, Zus. 1000.  
 Hexacetylramnegin 776.  
 Hexachlorbenzol, Verh. zu Jodwasserstoff 293.  
 Hexachlortoluole 363.  
 Hexylen, Darst. und Eig. 835.  
 Hexylwasserstoff, Oxydation 821.  
 Hippursäure, Verh. zu übermangans. Kali 296.  
 Holz, Rothholz aus Buchenholz 967; Verkohlung 967; Conservirung 963.  
 Holzgewebe, Zus. 762.  
 Hornblende, Ausdehnung 54; Krystallf. 1008.  
 Hydracetamid 715.  
 Hydrasculetin, Bild. und Eig. 767.  
 Hydrasculin, Bild. und Eig. 767.  
 Hydrazobenzid, Bild. 741.  
 Hydrocephalus chronicus, Zus. eines serösen Transsudates 832.  
 Hydrönanthylamid, Verh. 721.  
 Hydrogenium, Eig. 141.  
 Hydroxylamin, Darst. und Eig. desselben 672.  
 Hydroxylamin, essigs. 676.  
 Hydroxylamin, oxals. 676.  
 Hydroxylamin, phosphors. 675.  
 Hydroxylamin, pikrins. 676.  
 Hydroxylamin, salpeters. 675.  
 Hydroxylamin, salzs. 675.  
 Hydroxylamin, weinsa. 675.  
 Hydroxylharnstoff 676.  
 Hydurilsäure, Bild. 703.  
 Hyoscyamin, Darst. 753.  
 Hyperit, Zus. 1024.  
 Hypersthen, Zus. 1005.  
 Idokras, Wärmeleitung 58.  
 Ilmenige Säure, Darst. 217.  
 Ilmenium, Oxydationsstufen 216; Unters. von Niob 216.

- Imidobrenztraubensäure**, Bild. 531.  
**Indigblau**, Zus. 788; Verh. 789.  
**Indigo**, Prüfung 896.  
**Indium**, Darst. 240, 241; analytisches Verh. 244.  
**Indol**, Bild. 788.  
**Inosit**, Vork. und Krystallf. 800.  
**Iridium-Osmium**, Oxydation im Kreise des galvanischen Stroms 193.  
**Isäthionsäure**, Bild. 588, 593; Verh. zu Benzoylchlorid 606.  
**Isäthionsulfosäure**, Verh. zu Benzoylchlorid 608.  
**Isäthionsulfos.** Kali 608.  
**Isapoglucinsäure** 494.  
**Isatropasäure**, Const. 566.  
**Isoamylalkohol** 446.  
**Isobrompropionsäure** 518.  
**Isochlorpropionsäure** 519.  
**Isocumolsulfosäure** 615.  
**Isocumolsulfos.** Ammoniak 615.  
**Isocumolsulfos.** Baryt 615.  
**Isocumolsulfos.** Blei 616.  
**Isocumolsulfos.** Kali 615.  
**Isocumolsulfos.** Kalk 615.  
**Isocumolsulfos.** Kobalt 616.  
**Isocumolsulfos.** Kupfer 616.  
**Isocumolsulfos.** Magnesia 616.  
**Isocumolsulfos.** Mangan 616.  
**Isocumolsulfos.** Natron 615.  
**Isocumolsulfos.** Silber 616.  
**Isocumolsulfos.** Strontian 615.  
**Isocumolsulfos.** Zink 616.  
**Isocyanpropionsäure** 518.  
**Isodibrombernsteinsäure**, Verh. zu Jodkalium 292.  
**Isojodpropionsäure**, Verh. 518, 520.  
**Isophloretin**, Darst. und Eig. 766.  
**Isophloretinsäure**, Darst. und Eig. 766.  
**Isophloridzin**, Darst. und Eig. 765.  
**Isopropylalkohol**, Ueberführung in Butylalkohol 436.  
**Isopropylamin** 649, 682; Salze desselben 682.  
**Isopropylcarhylamin** 647.  
**Isopurpurs.** Salze 991.  
**Ivigit**, Zus. 1011.  
  
**Jamesonit**, silberhaltiger 998.  
**Japanwachs**, Schmelzp. 792.  
**Jod**, Verh. zu Schwefelsäureanhydrid 152; Nachweis und Best. in Flüssigkeiten (Harn) 861; Titrirung 862; Nachweis neben Brom und Chlor 863.  
**Jodäthyl**, Absorption des Dampfes durch Kohle 47; Bild. 293; Verh. zu Salzsäure 293.  
**Jodallyl**, Einw. des Lichts 110; Darst. 338.  
**Jodamyl**, Absorption des Dampfes durch Kohle 47; Wärmeleitung 56; Bild. 293.  
**Jodanisäure** 558.  
**Jodaniss.** Ammoniak 559.  
**Jodaniss.** Baryt 559.  
**Jodaniss.** Blei 559.  
**Jodaniss.** Eisen 559.  
**Jodaniss.** Kalk 559.  
**Jodaniss.** Kupfer 559.  
**Jodaniss.** Natron 559.  
**Jodaniss.** Silber 559.  
**Jodbutyl**, Bild. 293; Siedep. 434; Eig. 439.  
**Jodcalcium-Ammoniak**, Dissociation 183.  
**Jodchlorplatin**, Bild. und Eig. 272.  
**Jodecyan**, Verh. zu schweflign. Alkalien 586.  
**Jodessigsäure**, Darst. 505.  
**Jodhippursäure** 700.  
**Jodindium** 242.  
**Jodisopropyl**, Einw. des Lichts 110.  
**Jodkalium**, Brechungsvermögen 119; Verh. zu Bibromiden 292.  
**Jodmethylstrychnin**, Verh. zu übermangans. Kali 296.  
**Jodnatrium**, Brechungsvermögen 119.  
**Jodoform**, Verh. zu schweflign. Alkalien 586.  
**Jodpalladium**, Zers. des Wasserstoffs 281.  
**Jodparaoxybenzoesäure** 556.  
**Jodparaoxybenzoesä.** Baryt 557.  
**Jodparaoxybenzoesä.** Blei 557.  
**Jodparaoxybenzoesä.** Natron 557.  
**Jodparaoxybenzoesä.** Silber 557.  
**Jodpropyl** 438.  
**Jodquecksilber (HgJ)**, Verh. in der Hitze 270.  
**Jodsäure**, Best. 859.  
**Jods.** Aethyl 415.  
**Jodwasserstoff**, Einw. des Lichts 111; Brechungsvermögen 119.  
**Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff**, reducirende Wirkung 290.  
**Jodwasserstoffs.** Aethylallyl 446.  
**Jodwasserstoffs.** Caprylen 449.  
**Jodwasserstoffs.** Chinidin 751.  
**Jodwasserstoffs.** Diamidobenzol 743.  
**Jodwasserstoffs.** Styrol 377.

- Kämmererit, Krystallf. 1010; Zus. 1010.  
 Kainit, Vork. und Zus. 1019.  
 Kali, Best. 870, neben Natron 872.  
 Kalihydrat, Erstarren 8; Brechungsvermögen 119.  
 Kalium: Capillaritätsconstante 20; Brechungsvermögen 118, 120; Spectrum 128.  
 Kaliumalkoholat, Brechungsvermögen 119.  
 Kalk, Trennung von Magnesia 872.  
 Kalkleuchtsteine, Darst. 200.  
 Kalkphosphat, Vork. 1025.  
 Kalkspath, Ausdehnung 52; Wärmeleitung 59; Krystallf. 1019.  
 Kermes, Darst. 237.  
 Kesselstein, Zus. und Verhütung 933.  
 Kieselfluorwasserstoff, Darst. 928.  
 Kieselsäurehydrat, Lösl. 207.  
 Kiesels. Thalliumoxydul 251.  
 Kirrolith, Zus. 1015.  
 Kitt, Darst. 940.  
 Klaprothit, Zus. 996.  
 Knochenkohle, Darst. und Verh. 958.  
 Kobalt, Brechungsvermögen 120; Erk. 874; volumetrische Best. 875.  
 Kobaltaminchloride, Darst. und Verh. 264.  
 Kobaltblüthe, Zus. 995.  
 Kobaltocyanbaryum 307.  
 Kobaltocyankalium 306.  
 Kobaltocyankobaltkalium 307.  
 Kobaltocyannatrium 307.  
 Kochelit, Zus. 1018.  
 Kochsalz vgl. Chlornatrium.  
 Kohle, bituminöse 968.  
 Kohlenoxyd: Absorption durch Kohle 46; Dispersion 122; Spectrum 128; Verh. bei Verdünnung durch Stickstoff 134.  
 Kohlenoxysulfid, Verh. 160; Bild. 161; Verh. zu alkoholischer Kalilauge 573.  
 Kohlensäure: Absorption durch Kohle 46; Dispersion 122; Reduction im Sonnenlicht 162; Umwandl. in Oxalsäure 532; Best. im Leuchtgas 850.  
 Kohlens. Salze, Best. im Trinkwasser 846.  
 Kohlens. Aethyl (Metakohlensäureäther), Brechungsvermögen 117; Verh. zu Brom 419, zu Aethernatron 513.  
 Kohlens. Aethyl (Orthokohlensäureäther), Verh. zu Brom 418.  
 Kohlens. Ammoniak, festes neutrales 186.  
 Kohlens. Baryt, Verh. zu Schwefelwasserstoff 160.  
 Kohlens. Beryllerde, neutrale 203.  
 Kohlens. Beryllerde-Natron 204.  
 Kohlens. Kali, Capillaritätsconstante 21; Brechungsvermögen 119; Phosphorsäuregehalt 194.  
 Kohlens. Kalk, Darst. 197.  
 Kohlens. Lithion, Darst. 196.  
 Kohlens. Magnesia, Verh. zu Schwefelwasserstoff 160.  
 Kohlens. Mercurialin 755.  
 Kohlens. Natron, Capillaritätsconstante 20; übersättigte Lösungen 43; Brechungsvermögen 119.  
 Kohlens. Schwefeläthylkalium 573.  
 Kohlens. Thalliumoxydul 252.  
 Kohlensesquisulfid, Bild. 162.  
 Kohlenstoff: sp. W. 67; Brechungsvermögen 117; Flammenspectrum kohlenstoffhaltiger Gase 128; Best. im Eisen 852, im Graphit 855.  
 Kohlenwasserstoffe: Flammenspectral 128; Darst. gesättigter Kohlenwasserstoffe 291.  
 Kohlenwasserstoffe, gesättigte, Siedep. und Structur 319; Verh. zu Oxydationsmitteln 320.  
 Kork, Bestandtheile 805.  
 Korund, Wärmeleitung 59.  
 Kotschoubeyit, Zus. und Eig. 1010.  
 Krappfarbstoffe, Extraction 987; Anw. 988.  
 Kreatin, Verh. zu übermangans. Kali 296; Const. 683; Synthese 683.  
 Kreatinin, Const. 683; Vork. 828; Abscheidung aus Harn 828.  
 Kresol, Vork. 458.  
 Krystallkunde: Krystallisation hemidrischer Substanzen 1; Bild. der Krystalle des Orthoklas 3; Beziehungen zwischen sp. Volum, Krystallgestalt und Härte 3; Krystalltypen aus übersättigten Lösungen 45; Wärmeleitung einaxiger Krystalle 56; chemische und thermische Axen der klinometrischen Systeme 60; Anw. des Spectralapparats zur optischen Krystalluntersuchung 180.  
 Kubaholz, Fluorescenz 797.  
 Kupfer: Capillaritätsconstante 17; Darst. feinertheilten Kupfers 269; Eig. und Legirungen mit Zinn 269; Best. in Eisenerzen 851; volumetrische Best.

- 874, 878; Extraction 910; Garmachung 910; Verkupferung 919.  
 Kupferlegirungen: Analyse 917; K r-  
 nigbeizen des Messings 920; Bromi-  
 rung 920.  
 Kupferoxyd, Verh. zu Carbonsäure und  
 Wasserstoffhyperoxyd 148; Reduction  
 zu Metall durch Glucose 269.  
 Kyaphenin, Bild. 715.  
 Labradorit, Zus. 1007.  
 Längenausdehnung, Apparat zur Best.  
 derselben 54.  
 Lanthan, Atomgewicht 202.  
 Laven 1030.  
 Laxmannit, Zus. 1016.  
 Leadhillit, Krystallf. 1019.  
 Leber, Zuckergehalt 880.  
 Lecithin, Darst. und Eig. 729.  
 Leder, Lösl. in organischen Säuren  
 984.  
 Ledum palustre, Bestandtheile 803.  
 Legirungen: Capillaritätsconstante von  
 Neusilber und Messing 17; Legirung  
 von Tantal und Aluminium 212;  
 Niob-Aluminium 215; Eig. der Kupfer-  
 Zinnlegirungen 269; Verh. einer Leg-  
 irung von Blei und Platin beim Lie-  
 gen an der Luft 272; Kupferlegirungen  
 917; künstliches Gold, Zus. 917.  
 Legumin, Darst. und Eig. 816.  
 Leguminsäure, Bild. und Zus. 820.  
 Legumins. Baryt 820.  
 Leuchtgas: Best. des Schwefels 849,  
 des Schwefelwasserstoffs und der Koh-  
 lens ure 850; Darst. 977; Bestand-  
 theile 978; Waschen 978.  
 Leuchtsteine, künstliche 107, 197.  
 Leucin, Verh. 705; Darst. 706.  
 Leucite, mikroskopische, Vork. 1026.  
 Licht: einfarbiges 106; chemische Wir-  
 kungen des Lichts 108; Best. chemi-  
 scher Lichtstärke 111; Beziehungen  
 zwischen Brechungsexponenten und  
 Dichte 111; Brechungsvermögen 116;  
 Refraktionsäquivalente 118.  
 Linarit, Krystallf. 1018.  
 Lithium, Brechungsvermögen 118, 120.  
 Luft: Absorption durch Kohle 46; Ab-  
 sorption der Sonnenstrahlen durch  
 Luft 80; Dispersion 122; Ozonisirung  
 im Ladd'schen Condensator 136;  
 Ozonisirung durch Amylaldehyd 136;  
 Gehalt an Ozon und Wasserstoff-  
 hyperoxyd 180; accessorische Be-  
 standtheile 181.  
 Luftthermometer 77.  
 Luteohämatoidin 828.  
 Luteokobaltchlorid, Darst. und Verh.  
 264.  
 Magnesia: Trennung von Kalk 872;  
 feuerfeste Masse aus Magnesia 941;  
 Anw. bei Knallgasbeleuchtung 978.  
 Magnesium, Brechungsvermögen 118,  
 120.  
 Magnetismus chemischer Verb. 102;  
 Polarmagnetismus einer Schwefel- und  
 Sauerstoffverbindung des Eisens 104.  
 Maische, Best. der Ausbeute 961;  
 Milchsäuregehalt 961.  
 Malachit, Pseudom. nach gediegen  
 Kupfer 1020.  
 Maleinsäure, Verh. 520.  
 Maleins. Zink 520.  
 Maltin, Darst. und Eig. 799.  
 Malz, Ausbeute 959.  
 Mangan, Erk. 227; Verh. der Mangan-  
 verb. beim Erhitzen mit Bleihyper-  
 oxyd und Salpetersäure 228; Best. in  
 Eisen und Eisenerzen 872.  
 Manganidoyankalium 306, 308.  
 Manganocyankalium 306, 308.  
 Manganoxydul, Best. 885.  
 Manganoxydulsalze; Verh. zu den Na-  
 tronsalzen der Phosphorsäure 227.  
 Manna, Zus. 763.  
 Mannit, Verh. zu alkalischer Kupfer-  
 lösung 764; Vork. 801.  
 Maracaibobalsam, Zus. und Eig. 795.  
 Maulbeerbl tter, Zus. 812.  
 Mehl, Prüfung 894.  
 Melanilin ( $\beta$ ), Darst. aus Guanidin 684.  
 Melonit, Zus. 1000.  
 Melopsit, Zus. 1010.  
 Menaphtothiamid 639.  
 Menaphtoxylamid 636.  
 Menaphtoxylchlorid 638.  
 Menaphtoxylnaphtylamid 639.  
 Menaphtoxylphenylamid 639.  
 Menaphtoxylsäure 637.  
 Menaphtoxyls ureanhydrid 639.  
 Menaphtoxyla. Aethyl 639.  
 Menaphtoxyla. Baryt 638.  
 Menaphtoxyla. Kalk 638.  
 Menaphtoxyla. Silber 638.  
 Menaphtylamin 639.  
 Mercurialin, Darst. und Eig. 754.  
 Mesaconsäure, Bild. 292.  
 Mesadibrombrenzweins ure, Verh. zu  
 Jodkalium 292.

- Mesitylen, Oxydation 374.  
 Mesitylsulfosäure 617.  
 Mesitylsulfos. Ammoniak 618.  
 Mesitylsulfos. Baryt 618.  
 Mesitylsulfos. Blei 618.  
 Mesitylsulfos. Kali 617.  
 Mesitylsulfos. Kalk 618.  
 Mesitylsulfos. Kobalt 618.  
 Mesitylsulfos. Kupfer 618.  
 Mesitylsulfos. Strontian 618.  
 Mesoxalsäure, Bild. 581.  
 Mesoxals. Kalk 581.  
 Messing, Capillaritätsconstante 17.  
 Metacopaivasäure 796.  
 Metacopaivas. Silber 796.  
 Metacopaivas. Kupfer 796.  
 Metalle: Oxydation im Kreise des electrischen Stroms 192.  
 Metapectinsäure (angebliche) 779.  
 Metaphenolsulfosäure, Verh. zu Benzoylchlorid 606.  
 Metaphosphorsäure, Brechungsvermögen 119.  
 Metaphosphors. Natron, Brechungsvermögen 119.  
 Meteoriten: synthetische Versuche 1041; kohlenstoffhaltige Substanz 1041.  
 Deutsche: von Nöbdenitz und Zwickau 1041. Croatische: von Slavetić 1041. Polnische: von Pul-tusk 1042. Italienische: von Casale 1043. Französische: von Sanguis-Saint-Étienne 1043; von Juvenas, Ornans 1044. Spanische: von Murcia 1045. Aufsereuropäische: von Cleveland (Californien) 1045; von Mexico 1045; von San Francisco (Mexico) 1046; von den Philippinen 1045; von Rio Juncal und Pedernal (Cordillern von Atacama) 1045; Deesa (Cordillern bei Santiago) 1046; von Chile 1046; von Tadjéra (bei Sétif, Algérie) 1046.  
 Methintrisulfosäure 590.  
 Methintrisulfos. Baryt 591.  
 Methintrisulfos. Blei 591.  
 Methintrisulfos. Kali 591.  
 Methintrisulfos. Kalk 591.  
 Methyläthylbenzolsulfosäure 620.  
 Methyläthylbenzolsulfos. Baryt 620.  
 Methyläthylbenzolsulfos. Kali 620.  
 Methyläthylsulfocarbamid 655.  
 Methylalkohol, Absorption des Dampfes durch Kohle 48; Brechungsvermögen 117; Darst. aus Methylamin 681.  
 Methylamin, Darst. aus Cyanwasserstoff 680; Verwandl. in Methylalkohol 681.  
 Methylbenzacetol 339.  
 Methylbutyryl 412.  
 Methylcampher 497.  
 Methylcampholäther 497.  
 Methylcarbylamin, Verh. 642; Oxyd 644.  
 Methylcyanid (Acetonitril) 681; Verwandl. in Methylamin 681.  
 Methylendisulfosäure, Bild. 586, 591.  
 Methylendisulfos. Kali, Bild. 586.  
 Methylhexylcarbinol 447.  
 Methylsenföhl 657.  
 Methylsulfosäure, Bild. 587.  
 Methylsulfos. Kali, Bild. 586; Eig. 587.  
 Milch, Prüfung 901; Zus. und Eig. des Milcheextractes 965.  
 Milchsäure (Gährung), Zerfallen in Aldehyd und Ameisensäure 528.  
 Milchsucker, Oxydation durch übermangans. Kali 294.  
 Mimotannihydroretin 787.  
 Minengase, Zus. 934.  
 Mineralogie: Werth der typischen Formeln 994; Formeln zur Berechnung der Gleichungen für den chemischen Vorgang der Mineralienbildung 994; alkalische Reaction einiger Mineralien 994; Mineralien des Wittichen Thals 995; Tellurmineralien, amerikanische 1000; pyroxenähnliches Mineral, Zus. 1002; Const. der Silicate 1004; grünes, faseriges Mineral von Cathkin 1009; Zus. schwedischer Mineralien 1015.  
 Mineralprüfung, Spectroscop zur Mineralprüfung 180.  
 Mineralwasser: Deutsche: von Tetschen-Bodenbach 1034; von Dürenberg bei Langenbruck, Biloves, Neuenahr 1035; von Oberdorf, Rastenberg 1037; von Seebuch 1038. Russische: von Chilowo 1038. Französische: von Salles d'Audes 1038. Englische: von Harrogate 1038; von Holy Well in Humphry Head 1039. Italienische: von Salice, Ischia, Pozzuoli 1040. Aufsereuropäische: von Jamaica 1041.  
 Mispickel, Krystallf. 996.  
 Mörtel, altrömischer, Zus. 938.  
 Molecularanziehung und chemische Arbeit 7.

- Molecularvolum**, Zusammenhang bei Flüssigkeiten mit Cohäsion und Dampfdichte 12.
- Molybdän**, Darst. und sp. G. 220; Atomgewicht 221.
- Molybdänchlorid**, Eig. und Dampfdichte 225.
- Molybdäns. Ammoniak-Magnesia**, Krystallf. 222.
- Molybdäns. Magnesia**, Krystallf. 222.
- Molybdäns. Natron**, Krystallf. 221, 222.
- Molybdänschwefels. Ammoniak-Magnesia**, Krystallf. 222.
- Molybdäns. Thalliumoxydul** 251.
- Monochlorkieselsäureäther**, Darst. und Verh. 427.
- Mononatriumglycol**, Verh. zu salzs. Äthylendioxyd 451.
- Montanit**, Zus. 1000.
- Morphin**, Verh. zu übermangans. Kali 296; Vork. 813; Best. 889; Nachweis 890.
- Morphinmethyliodid**, physiologische Wirkung 757.
- Murexid**, Absorptionsspectrum 129.
- Murrayetin**, Bild. und Eig. 770.
- Murrayin**, Vork. und Eig. 770.
- Naesumit**, Zus. 1015.
- Naphta**, Verwendbarkeit zur Leuchtgasbereitung 977.
- Naphtalin**, Absorption des Dampfes durch Kohle 47; Verh. zu Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff 291; Bild. 333; Verh. zu chloriger Säure 382.
- Naphtalincarboxylsäure** 642.
- Naphtalinfarbstoff** 991.
- Naphtalinsulfosäure** ( $\alpha$  und  $\beta$ ) 622.
- Naphtalinsulfos.** Baryt ( $\alpha$  und  $\beta$ ) 622.
- Naphtalinsulfos.** Blei ( $\alpha$  und  $\beta$ ) 622.
- Naphtalinsulfos.** Kali ( $\alpha$  und  $\beta$ ) 623.
- Naphtalinsulfos.** Kalk ( $\alpha$  und  $\beta$ ) 623.
- Naphtalinwasserstoff**, Bild. 333.
- Naphtochinon** 392.
- Naphtol**, Darst. 572.
- Narcotin**, Verh. zu übermangans. Kali 296.
- Natracetonekohlenensäureäthyl**, Const. 510.
- Natrium**: Capillaritätsconstante 20; Brechungsvermögen 118, 120; Anw. zu Zündrequisiten 937.
- Natriumalkoholat**, Brechungsvermögen 119.
- Natriumsalicylwasserstoff** 484.
- Natriumtriäcetyl**, Const. 510.
- Natron**, Best. neben Kali 872.
- Natronhydrat**, Brechungsvermögen 119.
- Nelkens. Baryt**, Verh. bei Destillation 621.
- Nepheline**, mikroskopische, Vork. 1026.
- Neusilber**, Capillaritätsconstante 17.
- Nickel**, Brechungsvermögen 120; Erk. 876; Gewinnung 910.
- Nicotin**, Verh. zu übermangans. Kali 296.
- Nicotinmethyliodid**, physiologische Wirkung 757.
- Nigrinsäure**, Bild. 513.
- Niob**, Legirung mit Aluminium 215; Oxydationsstufen 216; Untersch. von Ilmenium 216.
- Niobhydrat** 213.
- Niobige Säure**, Darst. 217.
- Nitrazoxybenzid**, Reductionsproduct 741.
- Nitroamidopseudocumol** 367.
- Nitrobenzoësäure** ( $\beta$ ) 550.
- Nitrobenzol**, Absorption des Dampfes durch Kohle 47; Wärmeleitung 56; Reduction 740.
- Nitrobenzylsulfos.** Baryt 609.
- Nitrobenzylsulfos.** Blei 609.
- Nitrodichlorphenol** 457.
- Nitrodichlorphenoläthyl** 457.
- Nitrodichlorphenolammonium** 457.
- Nitrodichlorphenolbaryum** 457.
- Nitrodichlorphenolblei** 457.
- Nitrodichlorphenolkalium** 457.
- Nitrodichlorphenolmagnesium** 457.
- Nitrodichlorphenolnatrium** 457.
- Nitrodichlorphenolsilber** 457.
- Nitroglucose**, Darst. und Eig. 760.
- Nitroglycerin**, Haltbarkeit 987.
- Nitrophenolsulfosäure** 602.
- Nitrophenolsulfos.** Ammoniak 602.
- Nitrophenolsulfos.** Baryt 602.
- Nitrophenolsulfos.** Blei 602.
- Nitrophenolsulfos.** Kali 602.
- Nitrophenolsulfos.** Kupfer 602.
- Nitroprussidnatrium**, Zus. und Verh. 308.
- Nitropseudocumol** 366.
- Nitrooxylizarin** 479.
- Nitrooxylizarinkalium** 479.
- Nordlichtspectrum** 128.
- Oberfläche**, chemisch reine 44; Chromometrie der Oberflächenfarben 106.
- Oblaten**, Färbemittel 954.
- Octylalkohol** 448.
- Octylwasserstoff**, Oxydation 821.



- Oele, fette, Bleichen 979.  
 Oenanthol, Verh. zu Amidon 629; Verh. zu Ammoniak und Schwefelkohlenstoff 728.  
 Oenanthothialdin 723.  
 Oenanthylsäure, Brechungsvermögen 117; Bild. 321, 324, 431.  
 Olivin, Krystallf. 1006.  
 Opium, Prüfung 889.  
 Orangenbäume, kranke, Asche 814.  
 Orcein, Verh. 468.  
 Orcin, Verh. 467; Farbstoffe 468.  
 Orthoklas, Krystallbildung 3.  
 Osmium, Oxydation im Kreise des galvanischen Stroms 193.  
 Osmium-Iridium, Oxydation im Kreise des galvanischen Stroms 193.  
 Oxalsäure, Bild. aus Kohlensäure 532; Reduction 533.  
 Oxals. Äthyl, Absorption des Dampfes durch Kohle 47; Verh. zu Brom 417, zu Äthernatron 513, 514.  
 Oxals. Ammoniak, neutrales, freiwillige Zersetzung 185.  
 Oxals. Hydracetamid 716.  
 Oxals. Mercurialin 754.  
 Oxals. Oxytetraldin 719.  
 Oxals. Oxytrialdin 717.  
 Oxals. Pseudotoluidin 745.  
 Oxals. Thalliumoxydul 256.  
 Oxalurs. Ammoniak, Vork. 828.  
 Oxalylharnstoff 667.  
 Oxalylthiosinamin 666.  
 Oxamid, Bild. aus Cyan 300; Verh. 689.  
 Oxamid-Kupferoxyd 689.  
 Oxanthracen 393.  
 Oxyäthylidensulfosäure, Bild. 592.  
 Oxyäthylidensulfos. Baryt 592.  
 Oxybenzoesäure 550.  
 Oxybenzoes. Äthyl 550, 551.  
 Oxybenzoes. Ammoniak 551.  
 Oxybenzoes. Baryt 551.  
 Oxybenzoes. Cadmium 551.  
 Oxybenzoes. Kalk 550.  
 Oxybenzoes. Kupfer 551.  
 Oxybenzuraminsäure 708; neue Säure daraus 709.  
 Oxybenzuramins. Baryt 709.  
 Oxybenzuramins. Blei 708.  
 Oxybenzuramins. Kalk 708.  
 Oxybenzuramins. Silber 708.  
 Oxybenzyläther 482.  
 Oxybinitrophosen 405.  
 Oxybinitrophoten 395.  
 Oxybinitrophoten-Phosen 405.  
 Oxybinitrophoten-Photen 397, 405.  
 Oxybinitrophoten-Stilben 396.  
 Oxyhämoglobin, Verbh. mit Nitriten 823.  
 Oxyhippursäure 699.  
 Oxyphthochinonsulfos. Kali 475.  
 Oxyptetraldin 718.  
 Oxyphoten 406.  
 Oxytetraldin 718.  
 Oxytrialdin 717.  
 Oxyxylylbisulfid 611.  
 Ozon : Ozonisierung des Sauerstoffs und der Luft im Ladd'schen Condensator 136; Ozonisierung durch Amylaldehyd 136; calorisches Aequivalent des Ozons 136; Vork. in der Luft 180.  
 Palladium, Capillaritätsconstante 20; Oxydation im Kreise des galvanischen Stroms 193; Verh. zu Wasserstoff 288.  
 Palmöl, Schmelzp. 792.  
 Pankreas, Bestandtheile 830.  
 Papaverin, Verh. zu übermangans. Kali 296.  
 Parabernsteinsäure, Bild. aus Cyanpropionsäure 519; Verh. 534.  
 Parabernsteins. Baryt 519.  
 Parabernsteins. Kali 519.  
 Parabernsteins. Kalk 519.  
 Parabernsteins. Zink 519.  
 Paracyan, Bild. und Zers. 297.  
 Paraffin, Erstarren 8; Verh. 322, 325; Gewinnung 977.  
 Paraoxybenzoesäure, Darst. 555.  
 Paraoxybenzoes. Silber 555.  
 Paraphenolsulfosäure, Verh. zu Benzoylchlorid 604, zu Cyankalium 641.  
 Paraphosen 404.  
 Paraxylylsäure 370.  
 Paraxylyls. Baryt 370.  
 Paraxylyls. Kalk 370.  
 Pectinkörper von *Aesculus hippocastanum* 781.  
 Pectinose 780.  
 Pegmatit, Eig. und Zus. 1002.  
 Pennin, Zus. 1010.  
 Pentabromaceton 531.  
 Pentachloranilin 354.  
 Pentachlorbenzol 353, 357, 364.  
 Pentachlorbenzylalchlorid 364.  
 Pentachlorbenzylchlorid 363.  
 Pentachlornaphtalin 474.  
 Pentachlornitrobenzol 353.  
 Pentachlortoluol 362.  
 Perchlorbenzol 354, 365.

- Perchlornaphtalin** 382.  
**Perchlorsiliciummethylläther** vgl. Siliciumoxychlorid.  
**Perubalsam**, Bestandtheile 566.  
**Petroleum** : niedere Kohlenwasserstoffe desselben 329; pensylvanisches, Kohlenwasserstoffe 330; Anw. als Brennstoff 972; Untersuchung verschiedener Sorten 975; Entzündungstemperatur 976; Aufbewahrung 977; Gase der Petroleumquellen 1026.  
**Petzit**, Zus. 1000.  
**Pfeffer**, spanischer, Bestandtheile 804.  
**Pflanzen**, Vork. salpetrige. Salze 179; Entwicklung in wässriger Lösung 951.  
**Pharmakolith**, Zus. 995.  
**Phellylalkohol**, 805.  
**Phenol**, Verh. zu Kohlensäure 455, zu übermangans. Kali 455, zu Chlormeisensäure 499.  
**Phenoldisulfosäure**, Verh. zu Benzoylchlorid 607.  
**Phenoldisulfos.** Baryt 608.  
**Phenylacetylen**, Bild. 360; Darst. und Eig. 410.  
**Phenyläthylglycolsäure** 561.  
**Phenyläthylglycols.** Baryt 561.  
**Phenyläthylglycols.** Blei 561.  
**Phenyläthylglycols.** Silber 561.  
**Phenylbisulfid**, Bild. 599.  
**Phenyldibrompropionsäure**, Verh. zu Jodkalium 292.  
**Phenylsulfid**, Bild. 600.  
**Phenylsulfobromid**, Bild. 600.  
**Phenylmercaptan**, Bild. 599.  
**Phenylpropionsäure** 569.  
**Phenylpropions.** Baryt 570.  
**Phenylpropions.** Kali 570.  
**Phenylpropions.** Silber 570.  
**Phenylsulfid**, Bild. 598.  
**Phenylsulfocarbamid**, Bild. aus Schwefelcyanammonium 672.  
**Phenylunterschweifige Säure** 601.  
**Phenylunterschweifigs.** Baryt 601.  
**Phenylunterschweifigs.** Kalk 601.  
**Phenylunterschweifigs.** Kupfer 601.  
**Phenylunterschweifigs.** Natron 601.  
**Phloron**, Bild. und Eig. 470.  
**Phoroncumol**, Darst. 620.  
**Phoroncumolsulfosäure** 621.  
**Phoroncumolsulfos.** Ammoniak 621.  
**Phoroncumolsulfos.** Baryt 621.  
**Phoroncumolsulfos.** Blei 621.  
**Phoroncumolsulfos.** Kalk 621.  
**Phoroncumolsulfos.** Strontian 621.  
**Phosphate**, Anal. 857.  
**Phosen** 404.  
**Phosphor** : Capillaritätsconstante 21; Brechungsvermögen 117; Valenz, Const. seiner Verb. 148; Lösl. in Schwefelkohlenstoff 149; Producte der langsamen Verbrennung 149; Verh. zu Schwefelsäureanhydrid 152; Einw. von Ammoniak 186; Best. im Eisen 851, 855, 856; Gewinnung 923.  
**Phosphorige Säure**, Verh. zu Wasserstoffhyperoxyd 146; Const. 149.  
**Phosphorigs.** Aethyl 420.  
**Phosphorit**, Bild. 1013; Zus. 1014.  
**Phosphormolybdänsäuren** und Salze 223.  
**Phosphormolybdäns.** Ammoniak 225.  
**Phosphormolybdäns.** Kali 225.  
**Phosphormolybdäns.** Natron 225.  
**Phosphormolybdäns.** Silberoxyd 225.  
**Phosphoroxchlorid**, Const. 148.  
**Phosphorsäure**, Const. 149; Verh. zu Schwefelsäureanhydrid 152; Vork. in der Luft 181; Best. 856, 858.  
**Phosphors.** Aethyl 420.  
**Phosphors.** Ammoniak, übersättigte Lösungen 44; Wärmeleitung 58.  
**Phosphors.** Chinidin 752.  
**Phosphors.** Kali, Wärmeleitung 58.  
**Phosphors.** Kalk, Verh. zu Nitroprussidnatrium bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff 160.  
**Phosphors.** Kalk,  $PCa_2HO_3$ , Bild. 197.  
**Phosphors.** Magnesia, Vork. 948.  
**Phosphors.** Natron, übersättigte Lösungen 43; Darst. 932.  
**Phosphors.** Natron-Ammoniak, Capillaritätsconstante 21.  
**Phosphors.** Thalliumoxydul 252.  
**Phosphors.** Thalliumoxydul-Ammoniak 253.  
**Phosphorsulfochlorid**, Reinigung 176; Einw. des Ammoniaks 191.  
**Phosphorwasserstoff**, Bild. aus Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur 150.  
**Phosphorzink**, Darst. 239.  
**Photen**, Dampf. 398; Darst. und Eig. 403, 405.  
**Photometer** 111.  
**Phtalsäure**, Bild. 888; Bild. aus Benzol 546; Eig. 548; Verh. zu Jodwasserstoff 549.  
**Phtalsäureanhydrid** 477.  
**Phtals.** Baryt 388, 548.  
**Phtals.** Kalk 388.  
**Phtals.** Kupfer 388.

- Piezometer 9.  
 Pikraminsäure, Verh. zu Salpetersäure 742.  
 Pikrinsäure, Verh. zu übermangans. Kali 296; Bild. 743; Reduction 744.  
 Pikrins. Hydracetamid 716.  
 Pikrins. Oxytetalidin 720.  
 Pikrins. Oxytetralidin 719.  
 Pikrins. Thalliumoxydul 254.  
 Pikrotoxin, Verh. 796; Nachweis im Bier 893.  
 Pimarsäure 571.  
 Pimars. Ammoniak 571.  
 Pimars. Blei 571.  
 Pimars. Kali 571.  
 Pimars. Natron 571.  
 Pimars. Silber 571.  
 Pinakon, Const. 483.  
 Piperidin, Verh. zu übermangans. Kali 296.  
 Piperin, Verh. zu übermangans. Kali 296.  
 Pittosporum undulatum, Gerbstoffgehalt 807.  
 Plantago, Bestandtheile der Blätter 811.  
 Platin : Capillaritätsconstante 17, 20; Verh. einer Legirung mit Blei an der Luft 272; Werthigkeit 276; ammoniakalische Platinverbindungen 278; Verarbeitung der Platinrückstände 280.  
 Pleonast, Krystallf. 1002.  
 Polyhalit, Bild. und Zus. 1019.  
 Polyporus officinalis, Harzbildung 813.  
 Polytelit, Zus. 997.  
 Pomeransen, Bitterstoff 811.  
 Porcellan, Verplatinirung 945.  
 Propargyläther 341.  
 Propiothiacetodiamid, Bild. 633.  
 Propionitril, Verh. 632.  
 Propionsäure, Dampfspannung 84; Brechungsvermögen 117; Bild. 431; Darst. und Eig. 433.  
 Propylalkohol, Darst. aus Aethylalkohol und Eig. 431; Vork. 434.  
 Propylbenzol 435.  
 Propylchlorhydrin 839.  
 Propylen- und Allylverbh. 837.  
 Propylphycit 452.  
 Propyltoluol 435.  
 Propylwasserstoff, Vork. und Eig. 329; Darst. 436.  
 Pseudocumol 866.  
 Pseudomorphosen 1008, 1020.  
 Pseudotoluidin 744.  
 Pseudoxanthin, Bild. 703.  
 Purgueiraöl, Zus. 448.  
 Purpureokobaltchlorid, Darst. und Verh. 266.  
 Purpurin, Const. 479.  
 Pyridin, künstliche Bild. aus salpeters. Amyl 682.  
 Pyrogallussäure, Verh. 467.  
 Pyrogalluss. Ammoniak, Darst. 471.  
 Pyromorphit, Pseudom. nach Cerussit 1020.  
 Pyrophosphaminsäure, Bild. 187.  
 Pyrophosphamins. Eisenoxyd, Bild. 187.  
 Pyrophosphodiaminsäure, Erk. 188; Verh. 188.  
 Pyrophosphorsäure, Const. 149.  
 Pyrophosphors. Eisenoxyd - Ammoniak 187.  
 Pyrophosphors. Thalliumoxydul 253.  
 Pyrophosphotriaminsäure, Darst. 188.  
 Pyrophyllit, Zus. 1008, 1009.  
 Pyrotitarsäure, Bild. und Eig. 538.  
 Pyroweinsäure, Darst. 537.  
 Pyroweins. Ammoniak, saures 537.  
 Pyroweins. Baryt, neutraler 537.  
 Pyroweins. Baryt, saurer 537.  
 Quarz : Ausdehnung 49, 52; Wärmeleitung 59; Krystallf. 1001.  
 Quecksilber : Capillaritätsconstante 20; Wärmeleitung 55, 56; lat. Verdüchtigungswärme 72; Brechungsvermögen 120; Nachweis bei Vergiftung 880; Wiedergewinnung bei Amalgamation 909.  
 Quercitrin, Vork. 801.  
 Refractionsäquivalente 116, 118.  
 Resorcin, Bild. und Krystallf. 465.  
 Respiration, Einfluß der Nahrung 831.  
 Rhamnegin 775.  
 Rhamneginsucker 775.  
 Rhamnetin 775.  
 Rhamnin 776.  
 Rhamniferment 777.  
 Rhamningerbstoff 777.  
 Rhamningummi 777.  
 Rhamnusbeeren, Farbstoffe 774.  
 Rhinanthin, Vork. und Eig. 774.  
 Ricinusöl, Zus. 447.  
 Rindertag, Schmelzp. 792.  
 Rohrzucker : Oxydation durch übermangans. Kali 294; Einw. des Wassers und neutraler Salzlösungen 758; Verwandlung in Traubenzucker durch Weinsäure 759.

- Rosanilin, Verh. zu übermangans. Kali 296.  
 Roseokobaltchlorid, Darst. und Verh. 267.  
 Rosolsäure-Lacke 992.  
 Rothgültigerz, liches, Zus. 995.  
 Rothholz, Absorptionsspectrum 180.  
 Rothkupfererz, Ausdehnung 51.  
 Rothnickelkies, Zus. 995.  
 Rufgallussäure, Absorptionsspectrum 129.  
 Runkelrüben, Zuckergehalt 955.  
 Ruthenium, Oxydation im Kreise des galvanischen Stroms 193.  
 Rutil, Wärmeleitung 58.
- Softsteigen in den Bäumen im Frühjahr 813.  
 Salicin, Natriumverbindung 484.  
 Salicylige Säure, Absorption des Dampfes durch Kohle 47.  
 Salicylsäure, Darst. 555.  
 Salicylsäureäther, Bild. 499.  
 Salicyls. Natron (Dinatriumverbindung) 484.  
 Salicylwasserstoff, Absorption des Dampfes durch Kohle 47; Verh. 484.  
 Salmiak vgl. Chlorammonium.  
 Salpeter, Bild. 1025.  
 Salpetersäure, Brechungsvermögen 119; Verh. zu Schwefligsäureanhydrid 152; Einw. auf arsenige Säure 177; Best. 866, im Trinkwasser 845; Reduction salpeters. Salze durch organische Substanzen 179.  
 Salpeters. Aethyl, Verh. zu Zinkäthyl 426.  
 Salpeters. Ammoniak, freiwillige Zers. 185.  
 Salpeters. Chinidin 751.  
 Salpeters. Dichloranilin 735.  
 Salpeters. Kali, Capillaritätsconstante 21; Capillarität der Lösungen 23; Verh. gesättigter Lösungen 44; Brechungsvermögen 119.  
 Salpeters. Magnesia, Dichte der Lösungen 29.  
 Salpeters. Manganoxydul, Dichte der Lösungen 29.  
 Salpeters. Mercurialin 755.  
 Salpeters. Natron, Brechungsvermögen 119; Vork. und Gewinnung 933.  
 Salpeters. Strontian, übersättigte Lösungen 44.  
 Salpeters. Thalliumoxydul 257.
- Salpeters. Wismuthoxyd, basisches, Darst. 238.  
 Salpeters. Zinkoxyd, Dichte der Lösungen.  
 Salpetrige Säure: Absorption durch Kohle 46; Bild. im Boden 176; Best. 865.  
 Salpetrigs. Aethyl, Verh. zu Zinkäthyl 426.  
 Salpetrigs. Amyl, Einw. des Lichts 108.  
 Salpetrigs. Ammoniak, Bild. 176.  
 Salpetrigs. Kobaltoxydkali, Bild. und Zus. 263.  
 Salpetrigs. Salze, Vork. in Wassern 179; Vork. in Pflanzen 179.  
 Salze: Dichtigkeit der Lösungen 29, 30; Lösl. isomorpher Salze 36; Wechselerzsetzung beim Mischen von Salzlösungen, sowie Dichtigkeits- und Brechungsverhältnisse 37; Diffusion von Lösungen 39; übersättigte Lösungen 41, 43; Krystalltypen aus übersättigten Lösungen 45; Dissociation wasserhaltiger Salze 75.  
 Salzsäure, Condensationsvorrichtungen 928; Darst. der reinen, concentrirten Salzsäure 928.  
 Salzs. Anthranilsäure 555.  
 Sand von Forges-les-Bains, Verh. 1029.  
 Sandsteine, Alter 1028; Zus. 1029.  
 Sanidin, Zus. 1007.  
 Sarkopsid, Zus. 1014.  
 Sasafra, Bestandtheile 811.  
 Sauerstoff: Absorption durch Kohle 46; Brechungsvermögen 118; Dispersion 122; verschiedene Spectren desselben 126; Verh. bei Verdünnung durch Stickstoff 134, 135; Darst. 134; Ozonisierung im Ladd'schen Condensator 136, durch Amylaldehyd 136; Absorbirbarkeit 922.  
 Scammonium, französisches 807.  
 Scheelit, Pseudom. nach Wolframit 1020.  
 Schiefer, Verwitterbarkeit 942.  
 Schieferöl, Entzündungstemperatur 976.  
 Schiefelpulver, Zus. 934; Minengase 934.  
 Schwämme, versteinerte, Zus. 1030.  
 Schwefel: Capillaritätsconstante 21; Brechungsvermögen 117; Bildung rhombischer Krystalle aus geschmolzenem Schwefel 150; Darst. und Eig. des gelben, weichen Schwefels 151; Lösl. in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Aether, Chloroform, Phenol,

- Anilin 151; Verh. zu Schwefelsäureanhydrid 152; Verh. zu Wasserstoff 157; Bost. im Leuchtgas 849, im Eisen 851; Gewinnung 927, aus Soda-rückständen 923.
- Schwefelaceton 493.
- Schwefelarsen, Vork. in Leichen 834.
- Schwefelblei, Krystallf. 247.
- Schwefelcyanäthyl, Eig. 651; Verh. 652; Dampfd. 655.
- Schwefelcyandoppelverbindungen der Alkaloide 748.
- Schwefelcyankalium, Brechungsvermögen 119.
- Schwefelcyanwasserstoff, Reduction durch Zinn und Salzsäure 671.
- Schwefelcyan-Zink-Quecksilber 748.
- Schwefeleisen, krystallisirtes, Darst. 260.
- Schwefelkies, Ausdehnung 51.
- Schwefelkiese, Röstproducte 927.
- Schwefelkohlenstoff: Veränderlichkeit der Dampfd. in der Nähe des Siedep. 30; Absorption des Dampfes durch Kohle 47, 48; Beziehung zwischen Brechungsexponent und Dichte 114; Dispersion 122; Verh. zu Schwefelsäureanhydrid 152; Verh. in der Hitze 161; Verh. im Sonnenlicht 162; Reinigung 928.
- Schwefelmangan, krystallisirtes, Darst. 229.
- Schwefelmetalle der Alkalien und alkalischen Erden, Verh. zu Nitroprussidnatrium 158; Zers. durch Wasser 158.
- Schwefelsäure, Wärmeleitung 55; lat. Verflüchtigungswärme des Monohydrats 73; galvanischer Widerstand 91; Electrolyse 93; Brechungsvermögen 119; Brechungsindices und Dispersion von mit Wasser gemischter Schwefelsäure 121; Prüfung auf schweflige Säure und Oxyde des Stickstoffs 152; Vork. in der Luft 181.
- Schwefelsäureanhydrid als Röstproduct 927.
- Schwefels. Anthranilsäure 554.
- Schwefels. Antimonoxyd 236.
- Schwefels. Baryt, saurer 155.
- Schwefels. Beryllerde, Eig. 204; Zus. 206.
- Schwefels. Beryllerde-Eisenoxydul 205.
- Schwefels. Beryllerde-Kali 204.
- Schwefels. Beryllerde-Kupferoxyd 205.
- Schwefels. Beryllerde-Magnesia 204.
- Schwefels. Beryllerde-Manganoxydul 205.
- Schwefels. Beryllerde-Nickeloxydul 205.
- Schwefels. Beryllerde-Zinkoxyd 205.
- Schwefels. Bleioxyd, saures 155.
- Schwefels. Cadmiumoxyd - Ammoniak, Krystallf. 246.
- Schwefels. Cadmiumoxyd-Kali, Krystallf. 246.
- Schwefels. Ceroxydul, Zus. 202.
- Schwefels. Chinidin 751.
- Schwefels. Chromoxyd-Kali, Verh. zu Essigsäure 157.
- Schwefels. Diamidobenzol 743.
- Schwefels. Dichloranilin 735.
- Schwefels. Eisenoxyd, Verh. zu Essigsäure 157.
- Schwefels. Eisenoxydul, Lösl. 36; Verh. zu Carbonsäure und Wasserstoffhyperoxyd 147; Verh. zu Schwefel 260.
- Schwefels. Hydracetamid 716.
- Schwefels. Indiumoxyd 242.
- Schwefels. Indiumoxyd-Kali 243.
- Schwefels. Kali, Brechungsvermögen 119.
- Schwefels. Kali, dreifach- 153.
- Schwefels. Kalk (Pearl hardening; Anolino), Darst. 933.
- Schwefels. Kalk, dreifach- 154.
- Schwefels. Kobaltoxydul, Lösl. 36.
- Schwefels. Kupferoxyd, Lösl. 36; übersättigte Lösungen 44; Wärmeleitung der Lösung 55; chemische und thermische Axen 60; galvanischer Widerstand der Lösung 91.
- Schwefels. Lanthanoxyd, Zus. 203.
- Schwefels. Lithion 154.
- Schwefels. Lithion, zweifach- 154.
- Schwefels. Magnesia, Dichtigkeit der Lösungen 29; übersättigte Lösungen 42, 43, 44; galvanischer Widerstand der Lösungen 91; Gewinnung 934.
- Schwefels. Magnesia, saure 155.
- Schwefels. Magnesia, dreifach- 156.
- Schwefels. Manganoxydul, Lösl. 36.
- Schwefels. Manganoxydul, saures 156.
- Schwefels. Manganoxydul, dreifach- 156.
- Schwefels. Mercurialin 755.
- Schwefels. Methylstrychnin, physiologische Wirkungen 757.
- Schwefels. Methylbrucin, physiologische Wirkungen 757.
- Schwefels.-molybdäns. Ammoniak-Magnesia, Krystallf. 222.
- Schwefels. Natron, übersättigte Lösungen 42, 43; Brechungsvermögen 119.
- Schwefels. Natron, dreifach- 154.
- Schwefels. Natron, saures 154.

- Schwefels. Nickeloxydul, Lösl. 36; Wärmeleitung 58.  
 Schwefels. Nitroamidopseudocumol 367.  
 Schwefels. Oenanthothialdin 724.  
 Schwefels. Oxytrialdin 717.  
 Schwefels. Silberoxyd, anderthalbfach-154.  
 Schwefels. Silberoxyd, dreifach-154.  
 Schwefels. Silberoxyd, saures 154.  
 Schwefels. Strontian, saurer 155.  
 Schwefels. Thalliumoxydul 257; Alaune 257.  
 Schwefels. Thonerde, Verh. zu Essigsäure 157.  
 Schwefels. Thonerde-Kali, übersättigte Lösungen 43; Verh. zu Essigsäure 157.  
 Schwefels. Zinkoxyd, Lösl. 36; übersättigte Lösungen 43, 44; Wärmeleitung der Lösung 55; galvanischer Widerstand der Lösung 91.  
 Schwefels. Zinkoxyd - Thalliumoxydul 257.  
 Schwefelwasserstoff: Dispersion 122; directe Bild. 157; Vork. in Mineralwassern 160; Best. im Leuchtgas 850.  
 Schwefelzink, Zus. 239.  
 Schweflige Säure: Absorption durch Kohle 46; Nachweis in der englischen Schwefelsäure 152; Nachweis 850; Darst. 927.  
 Schwefligsäureanhydrid, Verh. zu verschiedenen Substanzen 152.  
 Schweflign. Chlorkohlenstoff, Einw. von Zinkäthyl 593.  
 Schweineschmalz, Schmelzp. 792.  
 Seide, Verh. 983.  
 Seife, Best. des unverseiften Fettes 980.  
 Selen, Capillaritätsconstante 21; sp. W. 69; Brechungsvermögen 118.  
 Sellait, Vork. 1020.  
 Senföle, Darst. und Eig. 652; Const. 659; Reactionen 660.  
 Sennin 804.  
 Septenbenzanilid 629.  
 Septendisulfocarbanilid 628.  
 Septin, Bild. 726.  
 Serpentin, Eig. und Zus. 1011.  
 Siedepunkt, Beziehungen zwischen Siedepunkt und Zus. 10.  
 Siedeverzüge 12.  
 Silber: Capillaritätsconstante 17, 20; Oxydation im Kreise des galvanischen Stroms 192; Darst. von reinem Silber 271; Destillation des Silbers 271; Best. 880; Scheidung aus Werkblei 908; Uebertragung photographischer Silberbilder 919; Vork. 995; natürliche Legirungen mit Gold 994.  
 Silbermünzen, Sauerstoffgehalt 916.  
 Silbersuperoxyd, Bild. 192.  
 Silicate, Lösl. 208; Const. 1004; Quarzgehalt 1026.  
 Silicium, Brechungsvermögen 118; Best. im Eisen 853.  
 Siliciumjodid 210.  
 Siliciumjodoform 211.  
 Siliciumoxychlorid 209.  
 Siliciumverbindungen, Const. 206.  
 Silicoborocalcit, Zus. 1017.  
 Silicopropionsäureäther, dreibasischer 428.  
 Smaragd, Ausdehnung 52.  
 Soda, Darst. 931; Zus. einer ungarischen Soda 931.  
 Spectroscop, abgeändertes, zur Mineralprüfung 130; brechender Winkel der Spectroscopprismen 132.  
 Spectrum: Wärmespectren 80; künstliches Spectrum Einer Frauenhofer'schen Linie 124; verschiedene Spectren desselben Gases 125; Blitzspectren 126, 127; Nordlichtspectrum 128; Flammenspectra kohlenstoffhaltiger Gase 128; Spectrum von Kalium und Baryum 128; Absorptionsspectra von Farbstofflösungen 129; Anw. des Spectralapparates zur optischen Krystalluntersuchung 130.  
 Spectrumtelescop 133.  
 Speiskobalt, Zus. 995.  
 Spessartin, Zus. 1007.  
 Sphaerococcus tenax, Verh. des Schlemmes 805.  
 Sphärosiderit, Zus. 1024.  
 Sphen, Krystallf. 1012.  
 Spiritus, Prüfung 894; Darst. aus Mais 962.  
 Stärke, Zus. 953.  
 Stärkemehl, Oxydation durch übermangans. Kali 294; Dialyse 815; aus Eidotter 829.  
 Stärkemehlkörner, Bestandtheile und Zerlegung 763.  
 Stahl, Capillaritätsconstante 17.  
 Staurolith, Zus. 1007.  
 Steine, Conservirung 942.

- Steinkohle, physikalisch - chemisches Verh. 968; Verwendbarkeit der Canneikohle zu Leuchtgasbereitung 977.
- Steinkohlentheeröl, Zus. 380; Abscheidung von Kohlenwasserstoffen durch Pikrinsäure 398; Alkaloidgehalt 400.
- Steinmark, Zus. 1009.
- Steinsalz, Bild. 1025.
- Stickoxyd, Bild. 177.
- Stickstoff: Absorption durch Kohle 46; Brechungsvermögen 118; Dispersion 122; verschiedene Spectren desselben 126; Nachweis der Oxyde desselben in der Schwefelsäure 152; Absorbirbarkeit 922.
- Stilben, Verb. mit Oxybinitrophenen 398; Bild. 484.
- Stoffwechsel, Verh. des Stickstoffs 833.
- Strontianleuchtsteine 198.
- Strontium, Brechungsvermögen 120.
- Strychnin, Verh. zu übermangans. Kali 296; Verh. zu Schwefelammonium 755; Widerstand gegen Fäulniß 756; Nachweis bei Vergiftung 892.
- Strychninäthyljodid, physiologische Wirkung 757.
- Strychninmethyljodid, physiologische Wirkung 757.
- Strychnin-Wasserstoffhypersulfid 755.
- Styrol, Bild. 333, 360, 376.
- Styrolhydrür, Verh. beim Erhitzen 376.
- Styrolyl 378.
- Styrolylalkohol 378.
- Succinanilid, Verh. zu Aldehyden 639.
- Sulfobenzolamid, Verh. 597.
- Sulfobenzolchlorid, Verh. 598.
- Sulfocarbaminsäure, Darst. und Eig. 649.
- Sulfocarbamins. Acetonin 650.
- Sulfocarbamins. Diäthyliden 651.
- Sulfocarbamins. Diallyliden 651.
- Sulfocarbamins. Diamyliden 651.
- Sulfocarbanilid, Reduction durch Zink und Salzsäure 671; Einw. von Salzsäure in der Wärme 671.
- Sulfocarbtluid, Einw. von Salzsäure in der Wärme 671.
- Sulfoessigsäure, Bild. 588.
- Sulfoessigs. Baryt 589.
- Sulfosäuren, allgemeine Bildungsweise 585.
- Sulfotriphosphamid 191.
- Sumachgerbsäure, Verh. 785.
- Sumpfgas, Absorption durch Kohle 46; Dispersion 122; Umwandl. in condensirtere Kohlenwasserstoffe 325; Electrolyse 326.
- Superphosphate, Phosphorsäurebestimmung 858.
- Susannit, Krystallf. 1019.
- Sussexit, Zus. 1017.
- Svanbergit, Zus. 1015.
- Sylvin, Diathermansie 79; Brechungsquotienten 121; Dispersion 121; Eig. und Zus. 1019.
- Sylvinsäure 572.
- Talk, Pseudom. nach Smaragdit 1020.
- Tannengerbstoff 784.
- Tantal, Brechungsvermögen 118; Legirung mit Aluminium 212; Oxydationsstufen 216.
- Tantalite, Zus. 216, 219.
- Tartronsäure, Bild. 760.
- Taurin, Bild. 824.
- Tellur: Tellurmineralien, amerikanische 1000.
- Tephroit, Zus. 1006.
- Tereben (aus Rutylenbromid) 379.
- Terpentinöl, Wärmeleitung 56; Verh. zu Jodwasserstoff 378.
- Terpilenhydrür 378.
- Tetracetylzuckers. Aethyl 545.
- Tetrachloranilin 358, 735.
- Tetrachlorbenzol 352, 357, 364.
- Tetrachlorbenzotrichlorid 365.
- Tetrachlorbenzylalchlorid 364.
- Tetrachlorbenzylchlorid 362.
- Tetrachlorchinon, Darst. und Eig. 460.
- Tetrachlorhydrochinon, Darst. und Eig. 462.
- Tetrachlornitrobenzol 352.
- Tetrachlorphtalsäure 477.
- Tetrachlorphtalsäure-Anhydrid 477.
- Tetrachlortoluol 361.
- Tetradymit, Zus. 1000.
- Tetrahedrit, silberhaltiger 999.
- Tetramethylbenzol, Vork. 619.
- Tetramethylbenzolsulfos. Baryt 619.
- Tetramethylbenzolsulfos. Kali 619.
- Tetraphosphamide 189.
- Tetraphosphodiamins. Ammoniak 190.
- Tetraphosphopentazotsäure 190.
- Tetraphosphopentazots. Ammoniak 191.
- Tetraphosphopentazots. Bleioxyd 191.
- Tetraphosphopentazots. Kali 191.
- Tetraphosphopentazots. Kupferoxyd 191.
- Tetraphosphopentazots. Silberoxyd 191.
- Tetraphosphotetraminsäure 190.
- Tetraphosphotetramins. Ammoniak 190.

- Tetraphosphotetramins. Silberoxyd 190.  
 Tetrönanthoxaldin 721.  
 Thallium, Oxydation im Kreise des galvanischen Stroms 193; Verh. 250.  
 Thallium und Thalliumsalze, Reindarstellung 247.  
 Thalliumtrioxyd, Bild. 251.  
 Thebainmethyljodid, physiologische Wirkung 757.  
 Theeröle, Zus. 975.  
 Theorie, neue chemische 6; chemische, auf der Rotation der Atome basirt 6; dynamische, der Gase 15.  
 Thermo-Rheometer 101.  
 Thermostat 78.  
 Theveresin, Bild. und Eig. 769.  
 Thevetin, Vork. und Eig. 768.  
 Thiacetoin, Bild. 727.  
 Thiobenzamid, Bild. 754.  
 Thiobenzoesäure 575.  
 Thiobenzoesäureanhydrid 579.  
 Thiobenzoesä. Aethyl 578.  
 Thiobenzoesä. Amyl 579.  
 Thiobenzoesä. Baryt 578.  
 Thiobenzoesä. Blei 578.  
 Thiobenzoesä. Kali 577.  
 Thiobenzoesä. Natron 578.  
 Thiobenzoesä. Silber 578.  
 Thiosinnamindicyanid 666.  
 Thiosinnamindijodid 664.  
 Thiosinnaminjodäthyl 665.  
 Thiosinnaminjodamyl 665.  
 Thiosinnaminjodochlorid 665.  
 Thiozimmtsäure 579.  
 Thomsonit, Zus. 1010.  
 Thon, feuerbeständiger 940.  
 Thonerde, Best. 885.  
 Titan, Brechungsvermögen 118.  
 Tolan, Bild. 484.  
 Toluidin, küssliches, Zus. 744, 746.  
 Toluidin, Verh. zu übermangans. Kali 296.  
 Toluol, Bild. 359; Verh. zu Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff 291; Verh. zu Pikrinsäure 401.  
 Toluylsäure, Bild. aus Sulfotoluolsäure 641.  
 Toluylenharnstoff 690.  
 Tolylsenöl 658.  
 Topas, Ausdehnung 53.  
 Torf, geprefester 968.  
 Traubensäure, Bild. 535.  
 Traubens. Kali, saures 535.  
 Traubens. Thalliumoxydul 255.  
 Traubenzucker, Zers. durch alkalische Kupferlösung 759.  
 Triacetochromsäureanhydrid 502.  
 Triacetodiamid, Bild. 633.  
 Triacetojodol 503.  
 Triäthylamin, Absorption des Dampfes durch Kohle 47.  
 Triäthylphosphinoxyd 423; Const. 149.  
 Triäthylsiliciumoxyd, Bild. 209.  
 Tribrommesitylen 368.  
 Tribrompseudocumol 368.  
 Tribromxenol (-xylenol) 459.  
 Tricarbohexanilid 668.  
 Tricarbohexanilidsalze 669.  
 Tricarbohexatoluid 670.  
 Tricarbohexatoluidsalze 670.  
 Trichloracetal 481.  
 Trichloranilin 351.  
 Trichlorbenzol 349, 357.  
 Trichlorbenzolsulfosäure 350.  
 Trichlorbenzotrichlorid 364.  
 Trichlorbenzylalchlorid 362.  
 Trichlorbenzylchlorid 361.  
 Trichlorchinon, Darst. und Eig. 463.  
 Trichlordinitrobenzol 351.  
 Trichlordioxytoluol 466.  
 Trichlorhydrochinon 463.  
 Trichlormethylsulfocchlorid, Verh. 589.  
 Trichlormonobromchinon 464.  
 Trichlormonobromhydrochinon 464.  
 Trichlornitrauliln 352.  
 Trichlornitrobenzol 351.  
 Trichlorsiliciumoxyd vgl. Siliciumoxychlorid.  
 Trichlortoluchinon 466.  
 Tridymit, Vork. und Krystallf. 1001.  
 Triglycolamidsäure, Darst. 694; Eig. 698.  
 Triglycolamids. Baryt 698.  
 Triglycolamids. Blei 698, 699.  
 Triglycolamids. Eisenoxyd 698.  
 Triglycolamids. Kali 698.  
 Triglycolsäure 507.  
 Trimesinsäure, Bild. 374.  
 Trimesinsä. Aethyl 376.  
 Trimesinsä. Baryt 376.  
 Trimesinsä. Blei 376.  
 Trimesinsä. Eisenoxyd 376.  
 Trimesinsä. Kali 375.  
 Trimesinsä. Kalk 376.  
 Trimesinsä. Kupfer 376.  
 Trimesinsä. Natron 375.  
 Trimesinsä. Nickel 376.  
 Trimesinsä. Zink 376.  
 Trimethylbenzol 372.  
 Trimethylbenzole 365.  
 Trinitropseudocumol 866.  
 Triönanthoxaldin 721.



- Triphenylguanidin 671.  
 Triphenylsulfotriphosphamid 734.  
 Tritolyguanidin 671.  
 Trolleit, Zus. 1015.  
 Tropasäure, Const. 566.  
 Tschewkinit, Zus. 1013.  
 Turmalin, Wärmeleitung 59.  
 Typen, Const. derselben 6.  
 Tyrosin, Verh. und Const. 705.  
 Tyrosinartiger Körper aus Vitellin 706.  
  
 Ueberchlorsäure, basische und Doppelsalze 174.  
 Ueberchlors. Ammoniak, Krystallf. 172.  
 Ueberchlors. Baryt, Darst. 196.  
 Ueberchlors. Kali 172.  
 Ueberjodssäure, Verh. 162; Best. 859.  
 Ueberjods. Ammoniak-Magnesia 163.  
 Ueberjods. Baryt, zweifünftel- 163.  
 Ueberjods. Bleioxyd 163.  
 Ueberjods. Cadmiumoxyd 163.  
 Ueberjods. Eisenoxyd 163.  
 Ueberjods. Kali, halb-, Krystallf. und optisches Verh. 195.  
 Ueberjods. Kalk 163.  
 Ueberjods. Kupferoxyd 163.  
 Ueberjods. Kupferoxyd-Kali 163.  
 Ueberjods. Lithion 163.  
 Ueberjods. Magnesia 163.  
 Ueberjods. Magnesia-Kali 163.  
 Ueberjods. Nickeloxydul 163.  
 Ueberjods. Quecksilberoxyd 163.  
 Ueberjods. Quecksilberoxyd-Kali 163.  
 Ueberjods. Quecksilberoxydul 163.  
 Ueberjods. Strontian 163.  
 Ueberjods. Zinkoxyd 163.  
 Ueberjods. Zinkoxyd-Kali 163.  
 Uebermangansäure, Bild. 228.  
 Uebermangans. Ammoniak, Krystallf. 173.  
 Uebermangans. Kali, Krystallf. 173; Darst. 228.  
 Ultramarin, Zus. 993.  
 Umbra, Zus. 1004.  
 Unterphosphorige Säure, freiwillige Oxydation 149.  
 Unterphosphorigs. Kali, Brechungsvermögen 119.  
 Unterphosphorigs. Natron, Brechungsvermögen 119.  
 Untersalpetersäure, Dissociation 73, 177.  
 Unterschwefelsäure, Reduction durch Wasserstoff 152.  
 Unterschwefels. Bleioxyd, Wärmeleitung 59.  
 Unterschwefels. Kalk, Wärmeleitung 59.  
 Unterschweflige Säure, Nachweisung 850.  
 Unterschweifiga. Natron, übersättigte Lösungen 42.  
 Unterschweifigs. Chinidin 752.  
 Uran, Darst. und sp. G. 226.  
 Uromelanin, Darst. und Eig. 828.  
 Uvitinsäure 373, 374; Bild. 496.  
 Uvitins. Aethyl 375.  
 Uvitins. Baryt 375.  
 Uvitins. Kali 375.  
 Uvitins. Kalk 375.  
 Uvitins. Kupfer 375.  
 Uvitins. Silber 375.  
  
 Valeral, Brechungsvermögen 117; ozonisierende Wirkung 186.  
 Valeriansäure, Dampfspannung 34; Brechungsvermögen 117; Bild. 321; Oxydation 412.  
 Valeriansäure und Buttersäure, Verh. bei partieller Sättigung 520; Verh. 521.  
 Valerians. Aethyl, Verh. zu Natrium 509.  
 Valerians. Amyl, Brechungsvermögen 117.  
 Valerians. Baryt 521.  
 Valerians. Chinin 521.  
 Valerians. Kalk 521.  
 Valerians. Strontian 521.  
 Valerians. Zink 521.  
 Valerothialdin 726.  
 Vanadins.-wolframs. Ammoniak 226.  
 Veratrin, Nachweis bei Vergiftung 893.  
 Verbindungen: relatives Volum bei mittlerer Temperatur 28; Dampfspannung homologer Verbb. 32; relative Wärmecapazität der Verbb. zweiter Ordnung 65; Magnetismus chemischer Verbb. 102; Abhängigkeit der Färbung von der Const. 105; Umlagerung der Atome im Molecul 289; Additionsproducte der aromatischen Verbb. 290; Ueberführung organischer Verbb. in gesättigte Kohlenwasserstoffe 291; Oxydation organischer Verbb. durch Uebermangans. Kali 294, 295.  
 Verbrennung, Theorie der leuchtenden Flammen 185.  
 Violett, Nürnberger 993.  
 Vitellin, Verh. zu Kalilauge 706.

- Volum, spec., Beziehungen zu Krystallgestalt und Härte 3.  
 Voltameter 101.  
 Voltastat 101.
- Wachs, Capillaritätsconstante 21.  
 Wachs, schwarzes aus Madras, Zus. und Eig. 793.  
 Wallrath, Schmelzp. 792.  
 Wärme: Wärmeausdehnung fester Körper 48; Wärmeleitung in Flüssigkeiten 54, 55; Wärmeleitung einaxiger Krystalle 56; Wärmeentwicklung durch Aenderung der Moleculzahl 61; intramoleculare Verbrennungswärme 62; relative Wärmecapacität der Verb. zweiter Ordnung 65; sp. W. allotroper Modificationen 66; sp. W. der Mischungen von Alkohol und Wasser 70; sp. W. vollkommener Gase 71; lat. Verflüchtigungswärme des Salmiaks und Dissociation 71; Wärmespectren 80; Wärmevergänge bei der Electrolyse 91, 93.  
 Wasser, Veränderungen kohlenstoffsäurehaltiger 1034; siehe Mineralwässer.  
 Wasser, Gefrieren desselben 8, 145; Siedeverzüge 11; Ausdehnung und Zusammendrückung des gesättigten Dampfes 13; Capillaritätsconstante 21; Veränderlichkeit der Dampfdr. in der Nähe des Siedep. 30; Wärmeleitung 55, 56; galvanischer Widerstand 91; Beziehung zwischen Brechungsexponent und Dichte 114; Brechungsvermögen 119; Rolle bei der Electrolyse 145; Klärung 964; Weichmachung, Desinfection 965.  
 Wasseranalyse 839; Mineralwasser, Vork. des Schwefelwasserstoffs 160; Vork. salpetrigs. Salze 179.  
 Wasserstoff: chemische Harmonica 81; Dispersion 122; verschiedene Spectren desselben 125; Verh. bei Verdünnung durch Stickstoff 134; Diffusion durch Eisen 137; Occlusion durch Metalle 137; Verh. mit Palladium 137; Eig. des metallischen Wasserstoffs 141.  
 Wasserstoffhyperoxyd, Erk. und Bild. 145; Beständigkeit 146; Erk. und quantitative Best. 146; Verh. bei Gegenwart von Carbonsäure 147; Vork. in der Luft 180.  
 Wasserstoffschwefel ( $H_2S_2$ ), Verh. mit Strychnin 157.  
 Wein, Gährung 961.  
 Weingeist, Gewinnung aus Melasse 962; salpetrige Gährung 962; Alkoholmeßapparat 964.  
 Weinsäure, Brechungsvermögen 119; Doppelsalze 536; Best. 885; Verh. zu Uebermangansäure 887, zu Kobalt-hexaminchlorid 887.  
 Weins. Antimonoxyd 254.  
 Weins. Chinidin 752.  
 Weins. Chinidin-Antimonoxyd 752.  
 Weins. Cinchonidin 752.  
 Weins. Indiumoxyd 243.  
 Weins. Kali, Brechungsvermögen 119.  
 Weins. Natron, Brechungsvermögen 119.  
 Weins. Natron-Ammoniak, freiwillige Zers. 185.  
 Weins. Natron-Kali, übersättigte Lösungen 48.  
 Weins. Natron-Thalliumoxydul 254.  
 Weins. Silber, Verh. zu Wasser 536.  
 Weins. Thalliumoxydul 253.  
 Westanit, Zus. 1015.  
 Whitneyit, Zus. 996.  
 Willemitt, Zus. 1006.  
 Wilsonit, Zus. 1009.  
 Wismuth, Erstarren 8; Capillaritätsconstante 20; Ausdehnung 52; Wärmeleitung 59; Gewinnung 909.  
 Wittichenit, Zus. 995.  
 Wöhlerit, Krystallf. 1006.  
 Wolframs.-vanadins. Ammoniak 226.  
 Wolframs. Thalliumoxydul 250.
- Xanthin, Verh. zu Salzsäure 705; Abscheidung aus Harn 828.  
 Xylenol (Xenol) 458.  
 Xyletinsäure 459.  
 Xyletins. Baryt 459.  
 Xyletins. Kalk 459.  
 Xylidinsäure 370.  
 Xylidins. Baryt 371.  
 Xylidins. Kalk 371.  
 Xylidins. Silber 371.  
 Xylindein, Vork. und Eig. 791.  
 Xylol, Verh. zu Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff 291; Verh. zu Pikrinsäure 401.  
 Xylolschweflige Säure 610.  
 Xylolschweflgs. Aethyl 611.  
 Xylolschweflgs. Baryt 610.  
 Xylolschweflgs. Kalk 610.  
 Xylolschweflgs. Natron 610.  
 Xylolbisulfid, Bild. 611.  
 Xylolsäure 369.

- Xyllys. Baryt 869.  
 Xyllys. Kalk 869.  
 Xyllysulphhydrat, Bild. 611.
- Ziegel, Zus. eines altrömischen 929;  
 Färbung 941.  
 Zimmtsäure, Bild. 292; Bild. und Verh.  
 562.  
 Zimmtsäurebenzyläther 568.  
 Zink, Capillaritätsconstante 17, 20;  
 Amalgamiren der Zinkcylinder 97;  
 Brechungsvermögen 120; Reinigung  
 des arsenhaltigen Zinks 238; volume-  
 trische Best. 874.  
 Zinkäthyl, Darst. 425; Verh. zu Chlor-  
 cyan 426, zu salpetrige. und salpeters.  
 Amyl 426.  
 Zinkspath, Pseudom. nach Blende 1020.  
 Zinn, Capillaritätsconstante 20; Bre-  
 chungsvermögen 118; Verh. bei Kälte  
 246; Eig. der Legirungen mit Kupfer  
 269; Verzinnung 920.  
 Zinnstein, Wärmeleitung 58; Scheidung  
 von Wolfram 909.  
 Zirkon, Ausdehnung 52.  
 Zirkonerde, Anw. bei Knallgasbeleuch-  
 tung 979.  
 Zirkonium, Brechungsvermögen 118.  
 Zucker: Nitrirung 700; Best. 894;  
 Aschenbestimmung des Rohzuckers  
 895; Fabrikation 955; Bleichen, Best.  
 des Zuckergehaltes aus dem sp. G.,  
 Melassebildung, Raffinirung, sp. G.  
 gesättigter Lösungen 957; Analyse,  
 Zuckerproducte, Lösl. von Salzen in  
 Zuckerlösungen 958.  
 Zuckers. Aethyl, Verh. zu Acetylchlorid  
 544.  
 Zusammendrückbarkeit von Flüssigkei-  
 ten 9.

## B e r i c h t i g u n g e n .

- S. 501 Z. 11 v. o. ist: bei 10° um 21,6 zu streichen.  
 S. 542 Z. 8 v. u. l. H. Ritthausen statt C. Ritthausen.  
 S. 601 Z. 22 v. o. l. oxyphenylschwefels. statt oxyphenolschwefels.  
 S. 1009 Z. 10 v. o. l. Root statt Roos.







